

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

G03G 9/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96110435.X

[43]公开日 1997 年 11 月 12 日

[11] 公开号 CN 1164675A

[22]申请日 96.5.22

[30]优先权

[32]95.5.22 [33]JP[31]145201 / 95

[71]申请人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 稻叶功二 加藤一宪 早濑坚悟

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 全 菁

权利要求书 5 页 说明书 77 页 附图页数 9 页

[54]发明名称 静电图像显影色调剂

[57]摘要

本发明公开了一种静电图像显影用色调剂, 该色调剂包括由至少一种粘合剂树脂、着色剂、极性树脂和隔离剂组成的色调剂粒子。极性树脂的至少一个末端基团已被具有至少三个羧基的多元羧酸所改性。极性树脂的酸值为 3—35mgKOH / g。极性树脂优选酸值为 4—35mgKOH / g、根据 GPC 测定的数均分子量 (Mn) 为 3000—15000, 重均分子量 (Mw) 为 6000—50000, 且 Mw / Mn 为 1.2—3.0 的聚酯树脂。已被具有至少三个羧基的多元羧酸所改性而具有特定酸值的极性树脂 (优选聚酯树脂) 能够有效地改进所得色调剂性能。

权 利 要 求 书

1.一种静电图像显影用色调剂，该色调剂包括色调剂粒子，其中所说的色调剂粒子包括至少一种粘合剂树脂、着色剂、极性树脂和隔离剂；

其中所说的极性树脂的至少一个末端基团已被具有至少三个羧基的多元羧酸改性，所说的极性树脂酸值为 3 - 35mgKOH/g。

2.根据权利要求 1 的色调剂，其中所说的极性树脂包括聚酯树脂。

3.根据权利要求 2 的色调剂，其中所说的聚酯树脂酸值为 4 - 35mgKOH/g，根据 GPC 测得数均分子量 (M_n) 为 3000 - 15000，重均分子量为 (M_w) 为 6000 - 50000， M_w/M_n 为 1.2 - 3.0。

4.根据权利要求 3 的色调剂，其中所说的聚酯树脂具有由下述等式计算而得的数均分子量 (M_n (计算值))：

M_n (计算值) = $56.108 \times 2000 / [(聚酯树脂的酸值) + (聚酯树脂的 OH 值)]$ ，

M_n 和 M_n (计算值) 的差值 [$M_n - M_n$ (计算值)] 至少为 500。

5.根据权利要求 3 的色调剂，其中所说的极性树脂包括由具有双酚结构的二元醇与二元羧酸所获得的聚酯树脂。

6.根据权利要求 3 的色调剂，其中所说的极性树脂包括由双酚 A 基二元醇、二元羧酸和多元羧酸所获得的聚酯树脂。

7.根据权利要求 1 的色调剂，其中所说的粘合剂树脂包括聚苯乙烯、苯乙烯共聚物或它们的混合物。

8.根据权利要求1的色调剂，其中所说的粘合剂树脂包括苯乙
烯-丙烯酸酯共聚物。

9.根据权利要求1的色调剂，其中所说的粘合剂树脂包括苯乙
烯-甲基丙烯酸酯共聚物。

10.根据权利要求1的色调剂，其中所说的色调剂粒子是将可
聚合单体组合物分散于含水介质中，使该可聚合单体组合物形成颗
粒，聚合该可聚合单体而形成的，所说的可聚合单体组合物包括至
少一种可聚合单体、着色剂、极性树脂、隔离剂及聚合引发剂。

11.根据权利要求3的色调剂，其中所说的聚酯树脂的酸值为5
- 30mgKOH/g。

12.根据权利要求3的色调剂，其中所说的聚酯树脂的OH值
为5 - 50mgKOH/g。

13.根据权利要求12的色调剂，其中所说的聚酯树脂的OH值
为7 - 45mgKOH/g。

14.根据权利要求3的色调剂，其中所说的聚酯树脂的酸值为5
- 30mgKOH/g，OH值为7 - 45mgKOH/g。

15.根据权利要求3的色调剂，其中所说的聚酯树脂的Mn为
3500 - 12000，Mw为6500 - 45000，Mw/Mn为1.5 - 2.5。

16.根据权利要求3的色调剂，其中在根据GPC的分子量分布
中，所说的聚酯树脂的主峰分子量范围为4500 - 22000。

17.根据权利要求16的色调剂，其中在根据GPC的分子量分
布中，所说的聚酯树脂的主峰分子量范围为6000 - 20000。

18.根据权利要求1的色调剂，其中所说的极性树脂的玻璃化
转变温度（T_g）为50 - 95℃。

19.根据权利要求18的色调剂，其中所说的极性树脂的T_g为

55 - 90 ℃。

20.根据权利要求 1 的色调剂，其中所说的极性树脂在用多元羧酸改性前酸值为 0.1 - 30mgKOH/g，OH 值为 7 - 55mgKOH/g。

21.根据权利要求 20 的色调剂，其中所说的极性树脂在用多元羧酸改性前酸值为 1.0 - 28mgKOH/g，OH 值为 10 - 50mgKOH/g。

22.根据权利要求 1 的色调剂，其中所说的极性树脂包括用具有至少三个羧基的多元羧酸改性线型聚酯树脂而形成的聚酯树脂。

23.根据权利要求 22 的色调剂，其中所说的聚酯树脂的 Mw/Mn 为 1.2 - 3.0。

24.根据权利要求 23 的色调剂，其中所说的聚酯树脂的 Mw/Mn 为 1.5 - 2.5。

25.根据权利要求 22 的色调剂，其中所说的极性树脂包括用 1, 2, 4 - 苯三酸酐或 1, 2, 4, 5 - 苯四酸酐改性线型聚酯树脂而形成的聚酯树脂，所说的线型聚酯树脂是由酯化的双酚 A 与对苯二酸得到的。

26.根据权利要求 1 的色调剂，其中所说的隔离剂的 Mw 为 350 - 4000，Mn 为 200 - 4000。

27.根据权利要求 26 的色调剂，其中所说的隔离剂的 Mw 为 400 - 3500，Mn 为 250 - 3500。

28.根据权利要求 1 的色调剂，其中所说的隔离剂的熔点为 30 - 120 ℃。

29.根据权利要求 28 的色调剂，其中所说的隔离剂的熔点为 50

- 90 °C。

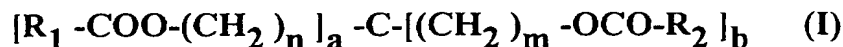
30. 根据权利要求 1 的色调剂，其中所说的隔离剂包括固体蜡。

31. 根据权利要求 30 的色调剂，其中所说的隔离剂包括熔点为 50 - 90 °C 的固体蜡。

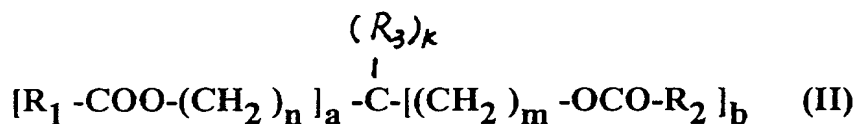
32. 根据权利要求 1 的色调剂，其中所说的隔离剂包括固体酯蜡。

33. 根据权利要求 32 的色调剂，其中所说的隔离剂包括熔点为 50 - 90 °C 的固体酯蜡。

34. 根据权利要求 1 的色调剂，其中所说的隔离剂包括选自下列式 (I) - (VI) 所代表化合物中的酯蜡：



其中 a 和 b 分别为 0 - 4 的整数，且应满足 $a+b=4$ ； R_1 和 R_2 分别为带有 1 - 40 个碳原子的有机基团， R_1 和 R_2 的碳原子数之差至少为 3； m 和 n 分别为 0 - 25 的整数，条件是 m 和 n 不能同时为 0；



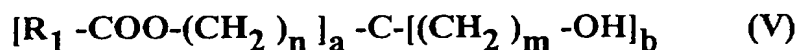
其中 a 和 b 分别为 0 - 3 的整数，且应满足 $a+b=1-3$ ； R_1 和 R_2 分别为带有 1 - 40 个碳原子的有机基团， R_1 和 R_2 的碳原子数之差至少为 3； R_3 为氢原子或带有至少一个碳原子的有机基团，条件是当 $a+b=2$ 时， R_3 之一为带有至少一个碳原子的有机基团； k 为 1 - 3 的整数； m 和 n 分别为 0 - 25 的整数，条件是 m 和 n 不能同时为 0；



其中 R_1 和 R_3 分别为带有 6 - 32 个碳原子的有机基团, R_2 为带有 1 - 20 个碳原子的有机基团;



其中 R_1 和 R_3 分别为带有 6 - 32 个碳原子的有机基团; R_2 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m - \text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4 - (\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_m -$ 或 $-(\text{CH}_2)_n-$, 其中 m 为 1 - 10 的整数, n 为 1 - 20 的整数;



其中 a 为 0 - 4 的整数, b 为 1 - 4 的整数, 但应满足 $a+b=4$; R_1 为带有 1 - 40 个碳原子的有机基团; m 和 n 分别为 0 - 25 的整数, 条件是 m 和 n 不能同时为 0;



其中 R_1 和 R_2 分别为带有 15 - 45 个碳原子的烃基。

35. 根据权利要求 1 的色调剂, 其中每 100 重量份的粘合剂树脂含有 0.1 - 25 重量份的所说极性树脂, 每 100 重量份的粘合剂树脂含有 5 - 40 重量份的所说隔离剂。

36. 根据权利要求 35 的色调剂, 其中每 100 重量份的粘合剂树脂含有 0.5 - 20 重量份的所说极性树脂, 每 100 重量份的粘合剂树脂含有 10 - 30 重量份的所说隔离剂。

37. 根据权利要求 36 的色调剂, 其中每 100 重量份的粘合剂树脂含有 1 - 15 重量份的所说极性树脂。

说明书

IIC960697

静电图像显影用色调剂

本发明涉及的是一种用于诸如电摄影和静电印刷之类的成像方法中的静电图像显影用色调剂，特别是涉及一种适用于加热和加压定影的色调剂。

迄今为止已经知道有许多电摄影方法，其中包括在US2297691、3666363和4071361中所公开的那些方法。在这些方法中，一般是通过不同装置使静电潜像形成于感光元件上，然后用色调剂使潜像显影，如果需要，再将如此得到的色调剂图像直接或间接转印到转印（—接收）材料如纸等上，通过加热、加压，或同时加热和加压定影，或者采用溶剂蒸气显影，得到载有固定色调剂图像的拷贝或印刷品。通过各种不同装置来清除留在感光元件上未转印的部分色调剂，对后续成像循环重复上述步骤。

为了防止色调剂粘附到定影辊表面上，目前的做法是，使辊表面由具有良好抗色调剂粘附性的材料（如硅橡胶或含氟树脂）制成，用防粘性能强的液膜如硅油或含氟油涂覆辊表面，这样做的目的在于防止透印现象和辊表面损坏。虽然上述措施能够非常有效地防止色调剂透印，但该措施需要设置供给防透印液的机构，从而使定影装置复杂化。另外，在使用油过程中同时出现了另一个困难问题，即构成定影辊的（弹性）层之间发生剥落现象，由此缩短了定影辊的寿命。

因此，出于想省去硅油涂布器以及希望当色调剂粒子加热时能

够从其粒子内部提供防透印液的这样一种考虑，已有的做法是，把隔离剂如低分子量聚乙烯或低分子量聚丙烯添加到色调剂粒子中。

JP 特许公告 (JP - B) 52 - 3304、JP - B 52 - 3305 和 JP 特许公开 (JP - A) 57 - 52574 建议把蜡作为隔离剂添加到色调剂粒子中。

JP - A 3 - 50559、JP - A 2 - 79860、JP - A 1 - 109359、JP - A 62 - 14166、JP - A 61 - 273554、JP - A 61 - 94062、JP - A 61 - 138259、JP - A 60 - 252361、JP - A 60 - 252360 和 JP - A 60 - 217366 也提出了类似的建议。

业已采用此种蜡来提高色调剂在低温定影或高温定影时的抗透印特性，以及在低温定影时的定影能力。但是，蜡的使用可能会伴随出现诸如以下等问题：色调剂防粘性能降低、因成像设备内部受热等而使显影性能变差，以及由于色调剂长期放置出现蜡向色调剂粒子表面迁移的缘故而使显影性能变差。

为了克服上述问题，JP - B 36 - 10231 提出了一种采用悬浮聚合法的色调剂生产方法。在该利用悬浮聚合法的色调剂生产方法中，首先将可聚合单体、着色剂和作为选择成分的添加剂（如聚合引发剂、交联剂、电荷控制剂及其它添加剂）充分溶解或均匀分散制成单体组合物，再借助适当的搅拌装置将该所得单体组合物分散于含有分散稳定剂的连续相介质（如水）中，然后通过聚合反应获得具有所要求粒径的色调剂。

另外，按照 JP - A 5 - 341573，向水分散介质中的单体组合物中添加具有极性基团的极性组分，如此获得的含于单体组合物中的极性组分很容易存在于与水相临界（界面）的表面层部分，而非

极性组分则不容易存在于该表面层部分。其结果是，色调剂粒子具有核/壳结构。

通过悬浮聚合方法把蜡结合到色调剂粒子中而得到的色调剂不仅能够满足在高温下彼此同时出现本来是矛盾的抗粘结和抗透印两种特性，而且无需向定影辊施用隔离剂（如油）即可抑制高温透印现象。

但是近年来，大批使用者要求能够提供体积更小、重量更轻、质量更高和更可靠的成像设备。为了满足这些要求，业已需要提供性能更加卓越的色调剂。

此外，全色成像复印机或打印机正在开始使用。全色图像一般是通过下述方法形成的。感光元件通过初级充电器均匀充电，然后以图像状态曝光于基于原件的品红图像信号调制的激光下，在感光元件上形成静电图像，再采用装有品红色调剂的品红显影装置显影以形成品红色调剂图像。然后再把感光元件上的品红色调剂图像转印到通过中间转移元件直接或间接传送的转印材料上。

静电图像显影及色调剂图像转印后，该感光元件通过消电荷器消除电荷，再通过清洁装置进行清洁，然后再次通过初级充电器充电，随后接着是类似的形成青色色调剂图像，再把该青色色调剂图像转印到已经接收了品红色调剂图像的转印材料上的过程。进一步地，对于黄色和黑色进行类似的显影，由此而将四色色调剂图像到转印到转印材料上。在加热和加压下通过定影装置使载有四色色调剂图像的转印材料进行定影以形成全色图像。

近些年来，采用上述成像方法的成像设备不仅作为办公复印机仅仅用于原件复制，而且已经被用作计算机输出打印机，特别是激光打印机，以及个体用户的个人复印机。

除了作为激光打印机这种有代表性的用途外，把基本成像设备用于普通纸传真机也已得到了明显的发展。

对于这种用途，要求成像设备具有更小的尺寸、重量更轻，并且能达到更高的速度、质量和可靠性。因此，就各方面而言，所说的设备已经是由更简单元件组成的了。这样一来，就要求所用色调剂具有更好的性能，也就是说，色调剂性能不改善就不可能有卓越的设备。另外，按照复印和打印的各种不同需要，对彩色成像提出了迫切要求，为了真实复制彩色图像原件，要求具有较高的图像质量和较高的分辨率。基于这些要求，则必须要求用于彩色成像方法的色调剂在加热时具有良好的色彩混合特性。

在彩色成像设备的定影装置中，在转印—接收材料上形成了包括品红色调剂、青色色调剂、黄色色调剂和黑色色调剂的多色调剂层，这样一来，由于色调剂层厚度增加，很容易出现透印现象。

为了防止色调剂粘附到定影辊表面上，迄今为止的做法是，使定影辊表面由具有良好抗色调剂粘附性的材料如硅橡胶或含氟树脂制成，并用防粘性能强的液膜如硅油或含氟油涂覆辊表面，这样做的目的是为了防透印现象和辊表面损坏。但是，该措施虽然能够非常有效地防止色调剂透印，却需要设置供给防透印液的机构，从而使定影装置复杂化。

载有色调剂图像待通过定影装置定影的转印（—接收）材料通常可以包括各种类型的纸、涂层纸和塑料薄膜。在最近几年，投影仪用透明胶片（OHP胶片）已被频繁用于显示等。与纸不同，OHP胶片吸油量低，定影处理后在OHP胶片上载有大量的油。硅油受热易于蒸发而污染设备内部，要求必须处理回收油。因此，出于想省去硅油涂布器以及希望当色调剂加热时能够从其内部提供防透

印液的这样一种考虑，目前已有的做法是，把隔离剂如低分子量聚乙烯或低分子量聚丙烯添加到色调剂中。但是，当添加大量隔离剂使之具有足够作用时，隔离剂很容易在感光元件表面上结膜，污染载体或显影套筒表面，从而导致图像变差。因此，现有的实际做法是，把不致引起图像变差的少量隔离剂添加到色调剂中，并且供给少量的防粘油，或者通过卷裹型清洁带或清洁垫清除粘附在定影辊上的色调剂。

但是，从近来对更小、更轻和更可靠设备的需求看，甚至最好能够省去此类辅助装置。据此，全色成像设备同时还需要使用能够满足上述要求的色调剂。

本发明的目的是提供一种能够解决上述问题的静电图像显影用色调剂。

本发明的第二个目的是提供一种具有优良流动性和可转印性的静电图像显影用色调剂。

本发明的第三个目的是提供一种甚至在连续成像大量张数后仍具有良好（摩擦）带电性和卓越显影特性（如（摩擦）带电性和图像浓度）以及优异可转印性的静电图像显影用色调剂。

本发明的第四个目的是提供一种具有优异低温定影性和高温抗透印特性的静电图像显影用色调剂。

本发明的第五个目的是提供一种能够在良好透明度的 OHP 胶片上得到高质量定影图像的静电图像显影用色调剂。

本发明的第六个目的是提供一种无需在定影辊上使用隔离剂即可在加热和加压条件下进行良好定影的静电图像显影用色调剂。

本发明提供了一种静电图像显影用色调剂，该色调剂包括色调

剂粒子，其中色调剂粒子包括至少一种粘合剂树脂、着色剂、极性树脂和隔离剂；

其中所说的极性树脂具有至少一个已用具有至少三个羧基的多元羧酸改性的末端基团，该极性树脂的酸值为 3 - 35mgKOH/g。

参照附图以及下面对本发明优选实施方式的描述，本发明的上述以及其它目的、特征和优点将会变得更加显而易见。

图 1 为用于测量色调剂摩擦电荷的设备的示意图。

图 2 为色调剂粒子的剖视图，每一粒子外层树脂 A 包围着隔离剂 B。

图 3 为可应用本发明色调剂的成像方法的示意图。

图 4 为实施采用本发明色调剂的成像方法的全色（或多色）成像设备的示意图。

图 5 和 6 分别为实施另一种成像方法的另一种成像设备的示意图。

图 7 - 9 分别为采用本发明色调剂的显影装置示意图。

在本发明的静电图像显影用色调剂中，极性树脂其聚合物链上的至少一个末端基团（部分）已经被具有至少三个羧基的多元羧酸改性（或连接有该多元羧酸），这样所得到的极性树脂与用最多有两个羧基的羧酸改性的极性树脂相比每一聚合物分子（极性树脂）上均带有较大量的羧基。其结果是，所说的色调剂在低温可定影性、高温抗透印性和摩擦带电性（带电特性）方面均得以提高。

特别优选极性树脂可以包括聚酯树脂。

当色调剂粒子直接由下述方法制成时，即将包括至少一种可聚合单体、着色剂、极性树脂、隔离剂和聚合引发剂的可聚合单体组

合物分散于水介质中，把可聚合单体组合物制成颗粒状，使可聚合单体进行聚合反应，在这种情况下，进一步促使极性树脂在可聚合单体组合物粒子表面固定。这样可以得到具有窄粒径分布的色调剂粒子。另外，隔离剂应包裹在色调剂粒子内以便有效地防止或抑制隔离剂固定在（或存在于）色调剂粒子表面上，从而进一步提高色调剂的流动性。

从纯度、生产稳定性和成本考虑，具有至少三个羧基的多元羧酸优选三元羧酸，特别优选芳香族三元羧酸。

极性树脂其酸值优选为 3 - 35mgKOH/g，更优选 4 - 35mgKOH/g，进一步优选 5 - 30mgKOH/g。

如果极性树脂其酸值低于 3mgKOH/g，色调剂在起始阶段很容易出现带电速度低的现象，造成底灰。如果极性树脂其酸值超过 35mgKOH/g，色调剂在高温高湿环境中放置后易于改变其摩擦带电性，因而在连续成像过程中容易使图像浓度发生改变。此外，当极性树脂其酸值大于 35mgKOH/g 时，极性树脂在不易溶于可聚合单体的聚合物分子之间具有高亲合力，这样就要花费一定的时间来制备均匀的可聚合单体组合物。

极性树脂的羟值（OH 值）优选 5 - 50mgKOH/g，更优选 7 - 45mgKOH/g。

如果极性树脂的羟值低于 5mgKOH/g，与 OH 值在上述适宜范围内的极性树脂相比，在水介质中前者不易在可聚合的单体组合物的颗粒表面上固定。如果极性树脂的 OH 值超过 50mgKOH/g，当色调剂在高温/高湿环境中放置后往往多少会降低其摩擦带电性，这样在连续成像过程中很容易改变图像浓度。

极性树脂优选重均分子量（Mw）为 6000 - 50000，更优选

6500 - 45000。

如果极性树脂的 M_w 低于 6000，则存在于色调剂粒子表面的外部添加剂在连续成像过程中容易包埋在色调剂粒子中，因此相对于 M_w 在上述范围内的色调剂而言易于降低转印性。如果极性树脂的 M_w 超过 50000，那么极性树脂溶解于可聚合的单体中则需要耗费一定的时间。另外，如此获得的可聚合单体组合物增加了粘度，不容易提供粒径小、粒径分布窄的色调剂粒子。

极性树脂优选的数均分子量 (M_n) 为 3000 - 15000，更优选 3500 - 12000，根据凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的分子量分布主峰 (峰值分子量 (M_p)) 分子量范围为 4500 - 22000，更优选 6000 - 20000。

如果 M_n 和 M_p 均不在上述相应的范围内，则易于出现类似于 M_w 情况的难题。

极性树脂其 M_w/M_n 可以优选 1.2-3.0，更优选 1.5 - 2.5。

如果 M_w/M_n 低于 1.2，会降低色调剂大量张数成像时的耐久性和抗透印特性。如果 M_w/M_n 高于 3.0，与 M_w/M_n 在上述范围内的极性树脂相比，低温可定影性多少会有所降低。

当极性树脂为聚酯树脂时，优选酸值为 4 - 35mgKOH/g，以及数均分子量 (M_n) 为 3000 - 15000，重均分子量 (M_w) 为 6000 - 50000，且据 GPC 测定的 M_w/M_n 为 1.2 - 3.0。

此外，可以优选聚酯树脂具有按照端基分析 (方法) 由下式得到的适当数均分子量 (M_n (计算值))：

$$M_n(\text{计算值}) = 56.108 \times 2000 / [(\text{聚酯树脂的酸值}) + (\text{聚酯树脂的 OH 值})]$$
。具体地说， M_n (按 GPC 测定的) 和 M_n (计算值) 的差值 $|M_n - M_n(\text{计算值})|$ 优选至少为 500，因为如此得到

的聚酯树脂其聚合链改性程度较高。

极性树脂的玻璃化转变温度 (T_g) 优选 $50 - 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $55 - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。低于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，色调剂的抗粘结性能降低。高于 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，色调剂的低温抗透印性降低。

从提高色调剂的环境稳定性考虑，用多元羧酸改性之前的极性树脂（下文有时也称“未改性的极性树脂”）分别优选酸值为 $0.1-30\text{mgKOH/g}$ ，更优选 $1.0-28\text{mgKOH/g}$ ，OH 值优选为 $7 - 55\text{mgKOH/g}$ ，更优选 $10 - 50\text{mgKOH/g}$ 。

每 100 重量份的粘合剂树脂或可聚合单体，极性树脂的用量可以优选为 $0.1 - 25$ 重量份，更优选 $0.5-20$ 重量份，进一步优选 $1 - 15$ 重量份。

极性树脂（包括未改性和改性的树脂）的酸值 (mgKOH/g) 可以按照下述方式测定。

称取 $2 - 10\text{g}$ 树脂样品放入 $200 - 300\text{ml}$ 的锥形烧瓶中，向其中添加约 50ml 的甲醇/甲苯 ($= 30/70$) 混合溶剂用以溶解树脂。如果溶解性差的话，可以加入少量的丙酮。用 $\text{N}/10\text{ KOH/}$ 醇溶液滴定该溶液，所说的 $\text{N}/10\text{ KOH/}$ 醇溶液是预先用 0.1 重量%的溴百里酚蓝和酚红混合物指示剂标准化过的。按照下列等式用所消耗的 KOH/ 乙醇溶液量来计算酸值：

$$\text{酸值} = (\text{KOH/醇}) \text{ 体积数 (ml)} \times \text{N} \times 56.1 / \text{样品重量}$$

其中 N 为 $\text{N}/10\text{ KOH/}$ 醇溶液的系数。

极性树脂的羟值 (OH 值) 可以按下述方式测定。

称取 6g 树脂样品（精确称取到 mg 单位）放入 200ml 的锥形烧瓶中，借助整体吸移管向其中添加 5ml 的乙酸酐/吡啶 ($= 1/4$) 混合溶剂。再用量筒向该混合物中加入 25ml 吡啶。此后，将冷凝

器（冷却器）连接到锥形烧瓶的一个颈口上，使该混合物在油浴中 100℃ 下反应 90 分钟。反应之后，从冷凝器的上部向该反应混合物添加 3ml 蒸馏水。充分摇振该混合物，并放置 10 分钟。从油浴中取出锥形烧瓶，与此同时接上冷凝器，放置冷却。当混合物冷却到大约 30℃ 时，从冷凝器上部分添加少量（约 10ml）丙酮，以便洗涤冷凝器器壁和烧瓶颈部。然后，用量筒向混合物中添加 50ml 四氢呋喃（THF）。借助 50ml 锥形管（刻度：0.1ml），采用酚酞指示剂（醇溶液），用 N/2 KOH-THF 溶液对所得（混合物）液体进行中和滴定。在即将到达中和终点之前向上述液体中添加 25ml 中性醇（甲醇/丙酮 = 1/1 体积），继续进行滴定直到所得液体为浅胭脂红色（或红色）。与此同时，对空白液体也进行滴定。

按照下列等式获得 OH 值：

$$\text{OH 值 (mgKOH/g)} = (B - A) \times f \times 28.05/S + C$$

其中 A 为滴定样品所需的滴定液（N/2KOH - THF 溶液）用量（ml）；B 为滴定空白所需的滴定液用量（ml）；f 为滴定液的滴定率；S 为样品重量（g）；C 为酸值。

OH 值取测定值的平均值。

极性树脂的玻璃化转变温度（ T_g ）可以通过 DSC 测定法获得，最好采用高精度、内加热和输入补偿型 DSC（差示扫描量热计）（如 Perkin-Elmer Corp. 制造的“DSC - 7”）。可以按照 ASTM D3418 - 82 进行测定。为了消除滞后现象，样品一经加热和冷却后，立即在以 10℃/min 温度升高率上升温度的过程中适当获取 DSC 曲线。

极性树脂的分子量（分布）（ M_w, M_n ）是基于 GPC（凝胶渗透色谱法）获得的色谱测得的。

在 GPC 仪中, 将色谱柱在 40 °C 的加热室进行稳定化处理, 在该温度下, 使四氢呋喃 (THF) 溶剂以 1ml/min 的速度流经所说的色谱柱, 注入大约 100 微升浓度已调节到 0.05-0.6 重量% 的 GPC 样品溶液。以采用几种单分散聚苯乙烯样品获得的根据分子量对数值与计数所做的校准曲线为基础, 确定样品的分子量及其分子量分布。用于做校准曲线的标准聚苯乙烯样品例如可由 Toso K.K. 或 Showa Denko K.K. 得到。适宜的是采用至少 10 个包括分子量数量级为 $10^2 - 10^7$ 在内的标准聚苯乙烯样品。探测器可以是 RI (折射率) 探测器。为了测量精确, 宜采用若干个商购聚苯乙烯凝胶柱组合起来共同构成所说的柱。优选的实例可以是 Shodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807 和 800P (购自 Showa Denko K.K.) 的组合; 或 TSK 凝胶 G1000H (H_{XL})、G2000H (H_{XL})、G3000H (H_{XL})、G4000H (H_{XL})、G5000H (H_{XL})、G6000H (H_{XL})、G7000H (H_{XL}) 和 TSK 保护柱 (购自 Toso K.K.) 的组合。

用于测定的样品可以按如下方法制备。

把样品添加于 THF 中, 放置数小时。放置后, 充分摇匀该混合物直到聚集物或附聚物消失, 此后再放置至少 12 小时。在这种情况下, 添加于 THF 中的样品总的放置时间设定为至少 24 小时。然后, 用样品处理过滤器 (孔径 = 0.45 - 0.5 微米; Toso K.K. 制造的 “MISHORIDISK H-25-5” 或 German Science Japan Co. 制造的 “EDICHRODISK 25CR”) 过滤该混合物得到 GPC 样品。调节该样品使其树脂组分的浓度达到 0.5-5mg/ml。

未改性的极性树脂 (用多元羧酸改性之前的极性树脂) 和隔离剂可以通过包括如下所述的方法来制备: 氧化反应法; 由羧酸及其

衍生物合成法；采用 Mecheal 加成反应所代表的酯基引入反应的方法；羧酸化合物与醇化合物之间的脱氢缩合反应法；酰基卤化合物与醇化合物反应法；以及酯基转移反应法。

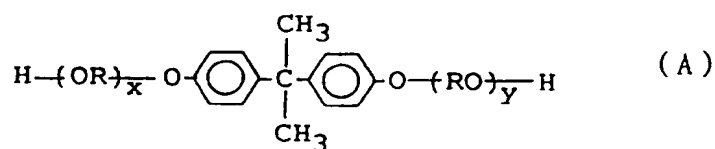
作为上述方法所用的催化剂可以采用通常用于酯化反应的酸性或碱性催化剂，如乙酸铟或钛化合物。如果需要，可以通过重结晶法或蒸馏提纯反应产物。

从起始原料的通用性和反应的难易考虑，未改性极性树脂和隔离剂的制备优选采用羧酸化合物与醇化合物的脱氢缩合反应方法。

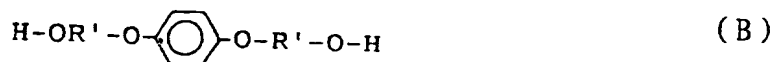
本发明优选使用的未改性极性树脂（改性之前的极性树脂）可以具有如下所述组成。

用于本发明的未改性极性树脂优选包括 45 - 55 摩尔%醇组分和 55 - 45 摩尔%酸组分。

醇组分的实例可以包括：二元醇，如乙二醇、丙二醇、1, 3-丁二醇、1, 4-丁二醇、2, 3-丁二醇、二甘醇、三甘醇、1, 5-戊二醇、1, 6-己二醇、新戊二醇、2-乙基-1, 3-己二醇、氢化双酚 A、下式 (A) 代表的双酚衍生物：



其中 R 为亚乙基或亚丙基，X 和 Y 分别为至少 1 的整数，条件是 X + Y 的平均数为 2 - 10；以及下式 (B) 代表的二元醇：



其中 R' 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ 或 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}{\text{C}}}-$ 。

二元羧酸（二元酸）的实例可以包括：苯二羧酸，如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯-*p,p'*-二羧酸、萘-2,7-二羧酸、萘-2,6-二羧酸、二苯甲烷-*p,p'*-二羧酸、二苯酮-4,4'-二羧酸和1,2-二苯氧基乙烷-*p,p'*-二羧酸，以及它们的酸酐；烷基二羧酸，如琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、戊二酸和环己烷二羧酸，以及它们的酸酐； $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ 烷基或链烯基取代的琥珀酸以及它们的酸酐；不饱和二羧酸，如富马酸、马来酸、柠康酸和衣康酸以及它们的酸酐。

构成聚酯树脂的一类特别优选的醇组分是由上述式 (A) 代表的双酚衍生物，酸组分的优选实例可以包括如下所述的二羧酸：邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸以及它们的酸酐；琥珀酸、正十二碳烯基琥珀酸以及它们的酸酐；富马酸、马来酸和马来酸酐。

未改性的极性树脂可以由上述二羧酸和二元醇合成得到。如果需要，可以添加对所得极性树脂和色调剂没有副作用的少量多元羧酸和多元醇，所说的多元羧酸和多元醇各自分别至少带有三个官能基团。

具有三个或三个以上羧基的多元羧酸的实例可以包括：1,2,4-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、环己烷三羧酸、2,

5, 7-萘三羧酸、1, 2, 5-萘三羧酸、1, 2, 4-丁烷三羧酸、1, 2, 5-己烷三羧酸、1, 3-二羧基-2-亚甲基羧基丙烷、1, 3-二羧基-2-甲基-亚甲基羧基丙烷、四(亚甲基羧基)甲烷、1, 2, 7, 8-辛烷四羧酸, 以及它们的酸酐。

具有三个或三个以上羟基的多元醇的实例可以包括: 山梨糖醇、1, 2, 3, 6-己四醇、1, 4-脱水山梨糖醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、蔗糖、1, 2, 4-丁三醇、甘油、2-甲基丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和1, 3, 5-三羟基甲基苯。

未改性的极性树脂的醇组分(OH组分)与羧酸组分(COOH组分)的混合比优选能够满足下列关系式:

$$1 \leq (\text{OH 组分}) / (\text{COOH 组分}) < 1.8, \text{ 更优选}$$

$$1 \leq (\text{OH 组分}) / (\text{COOH 组分}) < 1.3。$$

如果混合比低于1, 甚至在改性处理(用多元羧酸)后仍容易留有未反应的羧酸组分。在此情况下, 当采用聚合法生产色调剂粒子时, 受未反应羧酸组分的影响, 所得色调剂粒子很容易具有宽的粒径分布。如果混合比至少为1.8, 会留有尚未反应的醇组分, 从而使聚酯(极性)树脂的纯度降低。结果, 所得色调剂很容易改变其摩擦带电性。

未改性极性树脂所具有的物理特性(如 T_g 、 M_w 、 M_n 、 M_w/M_n)基本上与上述所得(改性)极性树脂的一致。

未改性极性树脂可以按如下所述方法进行改性。

在150-270℃, 减压或与溶剂共沸蒸馏, 有催化剂存在的条件下, 使尚未反应的羟基与上述带有至少三个羧基的多元羧酸(改性剂)进行反应(键合)从而将刚制得的未改性极性树脂改性, 同

时除去反应生成的水，由此获得改性的极性（聚酯）树脂，上述催化剂例如可以是磷酸钙、氯化铁、氯化锌、锡或钛的有机金属盐，或氧化锡。

未改性的极性树脂可以在 60 - 200 °C 下用溶剂和二异氰酸酯进行改性。

例如由改性极性树脂（改性后）的酸值高于未改性极性树脂（改性前）的酸值可以证明改性已经发生。

改性极性树脂的酸值优选至少高于未改性极性树脂 2.0mgKOH/g，更优选至少 4.0mgKOH/g。

用于本发明色调剂的隔离剂的 Mw 可以优选 350 - 4000，更优选 400 - 3500，Mn 可以优选 200 - 4000，更优选 250 - 3500。

如果 Mw 低于 350，Mn 低于 200 的话，所得色调剂防粘性会降低。如果 Mw 高于 4000，Mn 高于 4000，隔离剂本身呈现结晶性，使定影膜的透明度降低。

隔离剂的分子量（分布）是在下述条件下采用 GPC 法测定的：

仪器：“GPC - 150C”（购于 Waters Co.）

柱：“GMH - HT” 30cm - 双柱（购于 Tosoh K.K.）

温度：135 °C

溶剂：含 0.1 % 紫罗兰醇的邻二氯苯

流速：1.0ml/min

样品：0.4ml 0.15 % 的样品

根据上述 GPC 测定值，再以单分散聚苯乙烯标准样品制出的校准曲线为基础，得到样品的分子量分布，然后用基于 Mark-Houwink 粘度式的转换算式计算出相应的聚乙烯分子量分布。

隔离剂的熔点（与 DSC 曲线上 20 - 200 °C 范围内最高热吸收

峰相对应的温度)可以优选 30 - 120 °C, 更优选 50 - 90 °C。

隔离剂可以优选在室温下呈固态的固体蜡, 从包括防粘性、连续成像时的耐久性、低温可定影性和抗透印性在内的色调剂性能看, 特别优选的是熔点为 50 - 90 °C 的固体蜡。

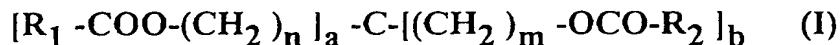
蜡的实例包括: 石蜡、聚烯烃蜡、微晶蜡、聚亚甲基蜡如 Fischer-Tropsche 蜡、酰胺蜡、高级脂族酸、长链醇、酯蜡, 以及它们的衍生物, 如接枝产物和嵌段化合物。为了提供具有窄的最高热吸收峰的 DSC 热吸收曲线, 优选脱除蜡中的低分子量级份。

蜡(隔离剂)的优选实例可以包括: 各带有 15 - 100 个碳原子的直链烷醇、直链脂族酸、直链酰胺、直链酯和 montane 衍生物。另外, 最好事先除去蜡中的杂质如液体脂族酸。

用于本发明的一类优选的蜡可以包括在高压, 或低压但有 Ziegler 催化剂存在条件下通过自由基聚合由亚烷基聚合而获得的低分子量亚烷基聚合物蜡; 由高分子量亚烷基聚合物热分解获得的亚烷基聚合物; 通过分馏亚烷基聚合过程中的低分子量亚烷基聚合物副产物所得到的分馏产物, 以及通过从 Arge 方法即一氧化碳和氢气的混合气体转化成烃聚合物的方法中除去分布残留物, 并且直接从该蒸馏残留物或氢化后的蒸馏残留物中提取特定的馏份而获得的聚亚甲基蜡。这些蜡可以含有添加于其中的抗氧化剂。

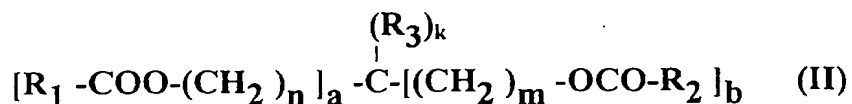
为了提高定影图像的光透射特性, 隔离剂优选固体水蜡。特别优选的隔离剂是熔点为 50 - 90 °C 的固体酯蜡。

隔离剂还可以优选包括选自下列式 (I) - (VI) 所代表的化合物的酯蜡:



其中 a 和 b 分别为 0 - 4 的整数, 且应满足 $a+b=4$; R_1 和 R_2 分

别为带有 1 - 40 个碳原子的有机基团, R_1 和 R_2 的碳原子数之差至少为 3; m 和 n 分别为 0 - 25 的整数, 条件是 m 和 n 不能同时为 0;



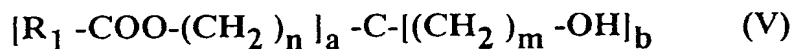
其中 a 和 b 分别为 0 - 3 的整数, 且应满足 $a+b = 1 - 3$; R_1 和 R_2 分别为带有 1 - 40 个碳原子的有机基团, R_1 和 R_2 的碳原子数之差至少为 3; R_3 为氢原子或带有至少一个碳原子的有机基团, 条件是当 $a+b = 2$ 时, R_3 之一为带有至少一个碳原子的有机基团; k 为 1 - 3 的整数; m 和 n 分别为 0 - 25 的整数, 条件是 m 和 n 不能同时为 0;



其中 R_1 和 R_3 分别为带有 6 - 32 个碳原子的有机基团, R_2 为带有 1 - 20 个碳原子的有机基团;



其中 R_1 和 R_3 分别为带有 6 - 32 个碳原子的有机基团; R_2 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m - \text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4 - (\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_m -$ 或 $-(\text{CH}_2)_n -$, 其中 m 为 1 - 10 的整数, n 为 1 - 20 的整数;



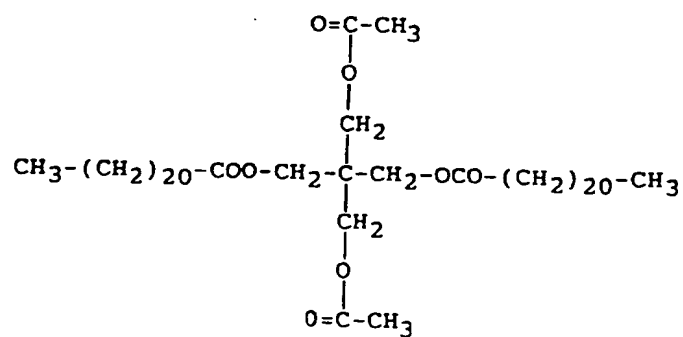
其中 a 为 0 - 4 的整数, b 为 1 - 4 的整数, 但应满足 $a+b = 4$; R_1 为带有 1 - 40 个碳原子的有机基团; m 和 n 分别为 0 - 25 的整数, 条件是 m 和 n 不能同时为 0;



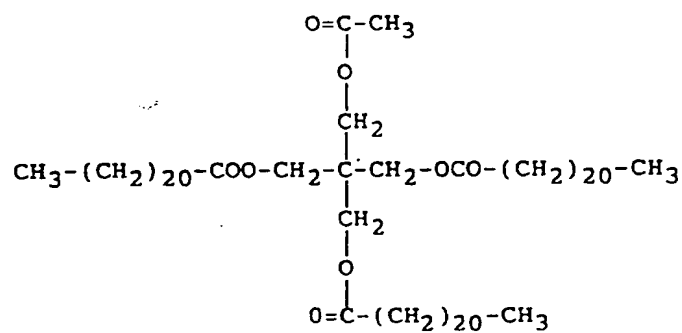
其中 R_1 和 R_2 分别为带有 15 - 45 个碳原子的烃基。

下面列出了作为隔离剂的含有酯化合物的酯蜡的具体实例：

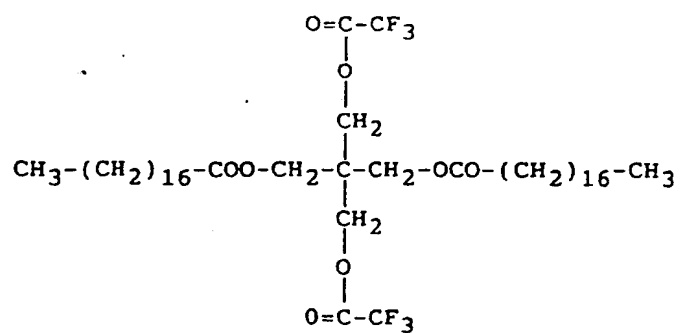
隔离剂 No.1



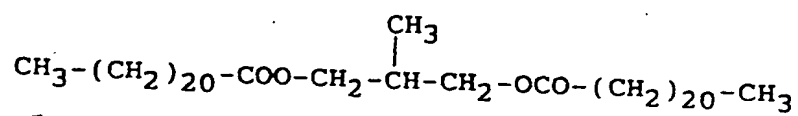
隔离剂 No.2



隔离剂 No.3



隔离剂 No.4



隔离剂 No.5



隔离剂 No.6



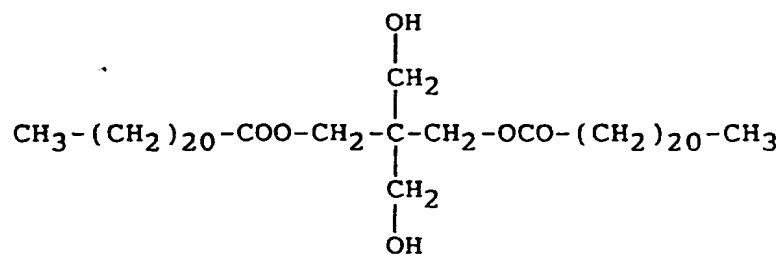
隔离剂 No.7



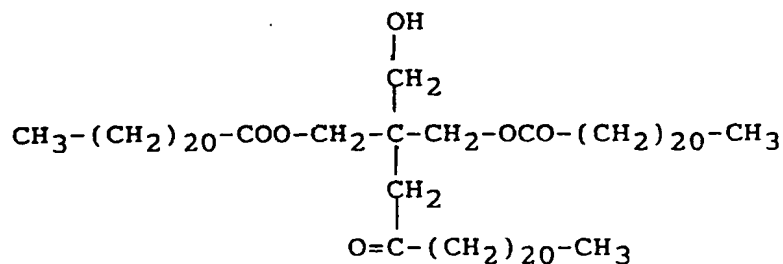
隔离剂 No.8



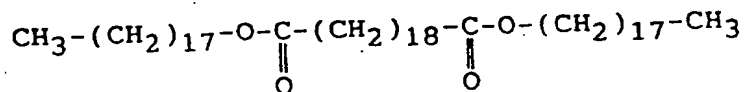
隔离剂 No.9



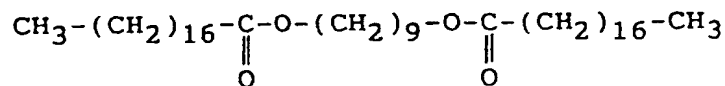
隔离剂 No.10



隔离剂 No.11



隔离剂 No.12



当隔离剂包括由上述结构式所代表的含有酯化合物的酯蜡(隔离剂 No.1-12)时,该酯蜡呈现良好的透明度,当加入到色调剂粒子中时使该色调剂具有良好的可定影性。当将隔离剂和改性极性树脂溶解于可聚合的单体中后,在含水介质中聚合该可聚合单体,由此获得静电图像显影用色调剂,该色调剂包括具有卓越带电量的色调剂粒子,并且能以较快的带电速度达到适当的带电水平,在连续大量张数成像过程中减少在摩擦带电性方面的起伏不定现象。

当采用包括熔融-捏合步骤在内的粉化方法来制备色调剂粒

子时，以每 100 重量份的粘合剂树脂计，隔离剂的优选用量为 0.5 - 10 重量份。

当色调剂粒子直接由单体组合物在含水介质（如水）中制备时，以每 100 重量份的可聚合单体计，隔离剂的用量优选为 5 - 40 重量份，更优选 10 - 30 重量份。其结果是，按每 100 重量份的可聚合单体所产生的粘合剂树脂计，添加到色调剂粒子中的隔离剂量优选为 5 - 40 重量份，更优选 10 - 30 重量份。

相对于采用粉化法的色调剂干法生产方法而言，按照采用聚合法的色调剂生产方法，容易有大量的隔离剂被改性极性树脂封入或包裹于色调剂粒子中，从而能够使用大量的隔离剂。因此，采用聚合法的色调剂生产方法对于防止定影时出现的透印现象是特别有效的。

如果隔离剂的用量低于上述范围的相应下限，会降低防透印效果。如果隔离剂的用量超过上述范围的相应上限时，会降低防粘效果，进而不利地影响防透印效果，这样一来就很容易使色调剂（融化）粘附在感光鼓和/或显影套筒上。另外，当采用聚合法来制备色调剂粒子时，很容易制得具有较宽粒径分布的色调剂粒子。

用于本发明的隔离剂可以优选具有 7.6-10.5 的溶解参数值（SP 值）。SP 值小于 7.6 的隔离剂与可聚合单体粘合剂树脂的相容性（互溶性）差，因此很难在粘合剂树脂中呈现良好的分散状态。其结果是，隔离剂很容易粘附在显影套筒上，使色调剂在大量连续成像（复制或打印）过程中改变摩擦带电性。另外，在补充色调剂的时候还很容易发生底灰和密度变化现象。如果使用 SP 值超过 10.5 的隔离剂，所得色调剂粒子在长期储藏过程中容易出现结块现象。此外，由于隔离剂表现出与粘合剂树脂过好的相容性，定影时

很难在定影元件与色调剂粘合剂树脂层之间形成充分的隔离剂层，因此容易发生透印现象。

溶解参数值（SP 值）例如可以按照 Fedors 方法（Polym.Eng.Sci., 14(2)147(1974)），利用原子团加和性计算得出。

用于本发明的隔离剂在 135 °C 下的熔融粘度优选为 1 - 300cps，更优选为 3 - 50cps。如果熔融粘度低于 1cp，当所得色调剂被用于非磁性单组分显影系统，且用涂布刮板等涂布于显影套筒上形成薄的色调剂层时，由于机械剪切力的作用色调剂很容易污染套筒。同样，在采用载体粒子与色调剂一起用于静电图像显影的双组分显影系统中，由于色调剂与载体粒子之间的剪切力作用色调剂很容易被破坏，由此易于出现外部添加剂包埋和色调剂碎裂现象。如果熔融粘度高于 300cps，当采用聚合法生产色调剂时，由于可聚合单体组合物粘度高，则很难得到具有窄粒径分布的微小色调剂粒子。

熔融粘度例如可以在 135 °C 下利用如配备有锥形板型转子（“PK - 1”）的“VP - 500”（由 HAAKE Co. 得到）测得。

用于本发明的隔离剂的 Vickers 硬度优选 0.3 - 5.0，更优选 0.5 - 3.0。

含有 Vickers 硬度低于 0.3 的隔离剂的色调剂在清洁步骤中容易碎裂，造成色调剂粘附于感光鼓表面，因此，在大量连续成像过程中很容易使所得图像上出现黑色条纹。另外，当多件定影图像样品重叠放在一起储藏时，会出现反面转印，即色调剂转印到反面上的现象。含有 Vickers 硬度高于 5.0 的隔离剂的色调剂在定影装置中热-压定影时需要超高压，因此要求所设计的定影装置具有较高

的机械强度。当将所说的这种色调剂用于普通压力定影装置中时，抗透印性要差些。

隔离剂的硬度可以按下述方法利用如动态超微硬度计（“DUH-200”，由 Shimazu Seisakusho K.K. 得到）进行测定。将隔离剂熔化，注入 5mm 厚，直径为 20mm 的圆筒型模具中。利用 Vickers 压力元件以 0.5g 压力加载，加载速率 9.67mg/s 向样品施加压力，使之发生 10 μ m 位移，保持 12 秒钟。然后分析样品上的加压标记以测定 Vickers 硬度。

用于本发明色调剂的粘合剂树脂可以包括例如：聚苯乙烯；苯乙烯衍生物的均聚物，如聚对氯苯乙烯和聚乙烯基甲苯；苯乙烯共聚物，如苯乙烯-对氯苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- α -氯甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基乙基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基酮共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-丙烯腈-茚共聚物；丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸系树脂、聚乙酸乙烯酯、硅氧烷树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、呋喃树脂、环氧树脂和二甲苯树脂。这些树脂可以单独使用，也可以两种或两种以上结合使用。

从显影和定影性能看，作为粘合剂树脂的主要组分，优选使用苯乙烯与另一种乙烯基单体的共聚物这类苯乙烯共聚物。

与苯乙烯单体一起构成所说的苯乙烯共聚物的共聚单体实例可以包括如下的其它乙烯基单体：含双键的一元羧酸及其衍生物，如丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯

酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸腈、甲基丙烯酸腈和丙烯酰胺；含双键的二元羧酸及其衍生物，如马来酸、马来酸丁酯、马来酸甲酯和马来酸二甲酯；乙烯基酯，如氯乙烯、乙酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯；烯烃，如乙烯、丙烯和丁烯；乙烯基酮，如乙烯基甲基酮和乙烯基己基酮；乙烯基醚，如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚和乙烯基异丁基醚。这些乙烯基单体可以单独与苯乙烯单体结合使用，也可以以两种或多种混合物的形式与苯乙烯单体结合使用。

为了使所得色调剂具有较宽的可定影温度范围，抗透印性高，最好将苯乙烯共聚物用诸如二乙烯基苯之类的交联剂进行交联。

交联剂主要是含两个或多个可聚合双键的化合物，其实例可以包括：芳香族二乙烯基化合物，如二乙烯基苯和二乙烯基萘；含两个双键的羧酸酯，如乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯和1, 3-丁二醇二甲基丙烯酸酯；二乙烯基化合物，如二乙烯基苯胺（aniline）、二乙烯基醚、二乙烯基硫醚和二乙烯基砜；含有三个或多个乙烯基的化合物。它们可以单独使用，也可以混合使用。

当采用主要含交联苯乙烯共聚物的粘合剂树脂时，粘合剂树脂优选含有这样一种 THF - 可溶性组分，即该组分能够使按凝胶渗透色谱法（GPC）测得的分子量分布表现为主峰的分子量范围是 $3 \times 10^3 - 5 \times 10^4$ ，次峰或肩峰的分子量范围是至少 10^5 。主要含苯乙烯共聚物的粘合剂树脂的甲苯不溶量优选为 0.1-20 重量%，更优选为 1 - 15 重量%。

甲苯不溶量是指不溶于溶剂甲苯中的超高分子量聚合物组分（实际上是交联聚合物）的重量百分率。本发明所称的甲苯不溶量

依据的是下述方法所测定的值。

称取 0.5 - 1.0g 的色调剂样品 (W_1 g)，放入圆筒型滤纸（如“ No.86R”，由 Toyo Roshi K.K. 得到）上，该滤纸安装于 Soxhlet 提取器中。然后，用 100 - 200ml 甲苯溶剂对样品进行 12 小时的提取，将甲苯提取的可溶物蒸发掉甲苯，在 100 °C 下真空干燥若干小时，称重 (W_2 g)。根据除树脂组分外的如颜料和蜡之类的组分的测定值和重量 (W_3 g)，按照下述等式计算甲苯不溶量：

$$\text{甲苯不溶量 (重量\%)} = [W_1 - (W_3 + W_2)] / (W_1 - W_3) \times 100$$

当粘合剂树脂含有聚酯树脂时，粘合剂树脂优选的分子量分布是，至少一个峰的分子量区域为 $3 \times 10^3 - 5 \times 10^4$ ，60 - 100 重量%的组分分子量最多为 10^5 。更优选的是至少一个峰的分子量在 $5 \times 10^3 - 3 \times 10^4$ 区域内。

用于本发明的黑色着色剂的实例可以包括：碳黑、磁性材料，以及由如下所述黄色/品红/青色着色剂混色呈现出黑色的着色剂。

黄色着色剂的实例可以包括：缩合偶氮化合物、异二氢吲哚酮化合物、蒽醌化合物、偶氮金属配合物、次甲基化合物和芳酰胺化合物。其中特别优选的实例可以包括：C.I. 颜料黄 12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168 和 180。

品红着色剂的实例可以包括：缩合偶氮化合物、二酮基吡咯吡咯化合物、蒽醌化合物、喹吖啶酮 (quinacridone) 化合物、碱性色淀染料化合物、萘酚化合物、苯并咪唑化合物、硫靛化合物和花化合物。其中特别优选的实例可以包括：C.I. 颜料红 2、3、5、6、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、146、166、

169、177、184、185、202、206、220、221和254。

青色着色剂的实例可以包括：铜酞菁化合物及它们的衍生物、蒽醌化合物和碱性色淀染料化合物。其中特别优选的实例可以包括：C.I.颜料兰1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62和66。

这些着色剂可以单独使用，也可以两种或多种混合使用，或者以固态溶液形式使用。上述着色剂可以根据色调、色饱和度、色度值、耐气候情况、OHP透明度和在色调剂粒子中的分散性因素而适当加以选择。每100重量份的粘合剂树脂，优选使用上述着色剂的比例为1 - 20重量份。

本发明的色调剂通过含有磁性材料可以成为磁性色调剂，所说的磁性材料同时还具有着色剂的功能。用于本发明磁性色调剂的磁性材料的实例可以包括氧化铁，如磁铁矿、赤铁矿和铁氧体；金属，如铁、钴和镍，以及这些金属与其它金属的合金，如铝、钴、铜、铅、镁、锡、锌、镉、铍、铋、镉、钙、锰、硒、钛、钨和钒；以及它们的混合物。

适用于本发明的磁性材料可以优选是经过表面处理（改性）的磁性材料。当采用聚合法制备色调剂时，磁性材料优先选用不会有损聚合反应的表面处理剂进行表面处理，使之进行赋予疏水性的处理。所说的表面处理剂的实例如可以包括硅烷偶联剂和钛偶联剂。

磁性材料的平均粒径优选最大为 $2\mu\text{m}$ ，更优选 $0.1-5\mu\text{m}$ ，按每100重量份粘合剂树脂计，加入量优选为20 - 200重量份，更优选40 - 150重量份。磁性材料最好能够呈现磁性特性：在施加10K奥斯特的磁场中，矫顽磁力（ H_c ）为20 - 300奥斯特，磁饱和（ σ_s ）为50 - 200emu/g，剩磁值（ σ_r ）为2 - 20emu/g。

本发明的色调剂可以进一步包括负电荷或正电荷控制剂。

负电荷控制剂的实例可以包括：包括单偶氮金属配合物和乙酰丙酮金属配合物在内的有机金属配合物和螯合物化合物，芳香族羟基羧酸和芳香族二羧酸的有机金属配合物。其它的实例可以包括：芳香族羟基羧酸、芳香族单或多羧酸，它们的金属盐、酸酐和酯，酚衍生物，如双酚。

所说的实例还可以进一步包括：尿素衍生物、含金属的水杨酸基化合物、季铵盐和 calixarene。

正电荷控制剂的实例可以包括：苯胺黑及其用脂族酸金属盐等改性的产物；胍化合物；咪唑化合物；鎓盐，包括季铵盐，如三丁基苄基 1-羟基-4-萘酚磺酸铵和四丁基四氟硼酸铵，它们的同系物，包括鏻盐，以及它们的色淀颜料；三苯甲烷染料及其色淀颜料（固色剂包括如磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、单宁酸、月桂酸、没食子酸、氟硼酸盐、氟亚铁酸盐）；高级脂族酸金属盐；二有机锡氧化物，如二丁基锡氧化物、二辛基锡氧化物和二环己基锡氧化物；硼酸二有机锡酯，如二丁基锡硼酸酯、二辛基锡硼酸酯和二环己基锡硼酸酯。这些电荷控制剂可以单独使用，也可以以两种或多种的混合物形式使用。

在负电荷和正电荷控制剂中，优选将含金属的水杨酸基化合物与极性树脂（优选聚酯树脂）结合使用。

按每 100 重量份树脂组分计，这些电荷控制剂的用量优选为 0.01-20 重量份，更优选 0.5 - 10 重量份。

色调剂还可以进一步包括为了改善色调剂各种特性而添加的添加剂。所说的添加剂最好是颗粒形式，考虑到耐久性，其粒径最大为色调剂粒子体积平均粒径的 1/5。添加剂的平均粒径是指通过

电子显微镜观察色调剂粒子表面状态而获得的平均粒径。添加剂的实例包括如下所述:

流动性赋予剂, 如金属氧化物, 包括二氧化硅、氧化铝和氧化钛, 碳黑和氟化碳。最好将这些材料进行疏水性处理。

研磨剂, 包括: 金属氧化物, 如钛酸锶、氧化铈、氧化铝、氧化镁和氧化铬; 氮化物, 如氮化硅; 碳化物, 如碳化硅; 以及金属盐, 如硫酸钙、硫酸钡和碳酸钙。

润滑剂, 包括: 含氟树脂粉末, 如聚偏氟乙烯和聚四氟乙烯; 脂族酸金属盐, 如硬脂酸锌和硬脂酸钙。

电荷控制粒子, 包括: 金属氧化物粒子, 如氧化锡、氧化钛、氧化锌、二氧化硅和氧化铝, 以及碳黑。

按每 100 重量份的色调剂粒子计, 这些添加剂的添加量为 0.1 - 10 重量份, 优选 0.1-5 重量份。这些添加剂可以单独使用, 也可以多种结合使用。

从显影性能考虑, 本发明的色调剂优选附聚性为 1 - 30 %, 更优选为 4 - 20 %。附聚性越低表明色调剂流动性越高。反之, 附聚性越高表明色调剂的流动性越低。

色调剂的附聚性可以采用下述方法测定。

利用粉末试验仪 (由 Hosokawa Micron K.K. 得到) 测定样品色调剂的附聚性。在一振动桌面上, 把 400 目筛、200 目筛和 100 目筛按该顺序叠置在一起, 即, 把具有最大孔径的 100 目筛放在最上面的位置。在该系列筛上放上 5g 样品色调剂, 在振动桌面的输入电压为 15 伏, 同时控制振幅 (振动宽度) 为 60 - 90 μ m 条件下, 振动该筛 25 秒钟。然后, 测定留在各筛上的色调剂重量, 按照下式计算附聚性:

附聚性 (%) = (a/5+(b/5) × 0.6+(c/5) × 0.2) × 100, 其中

a: 100 目筛上色调剂的重量 (g)

b: 200 目筛上色调剂的重量 (g)

c: 400 目筛上色调剂的重量 (g)。

作为生产本发明色调剂的方法, 可以采用粉化法, 其中, 把粘合剂树脂、着色剂、极性树脂、隔离剂和其它选择性添加剂如电荷控制剂和其它内部添加剂通过压力捏合机、挤压机或普通分散机充分分散、均匀地捏合在一起, 将此捏合产物机械粉碎或在喷射气流中冲击而使之粉碎成具有所要求的色调剂粒径, 随后分级使之具有较窄的粒径分布, 得到色调剂粒子。另外, 也可以采用 JP - B 36 - 10231、JP - A 59 - 53856 和 JP - A 59 - 61842 所公开的悬浮聚合法直接生产得到色调剂粒子; 如 JP - A 62 - 106473 和 JP - A 63 - 186253 所公开的使其中至少一种微细粒子附聚达到要求粒径的一种边界结合方法; 在含水有机溶剂中直接生产色调剂粒子的分散聚合法, 在所说的溶剂中单体是可溶性的, 但所得聚合物是不溶性的; 根据以无皂聚合为代表的乳液聚合法生产色调剂粒子的方法, 在该方法中, 色调剂粒子是在水溶性聚合引发剂存在下直接聚合得到的。

在生产色调剂粒子的聚合法中, 最好是将着色剂和极性树脂, 还可以有隔离剂和聚合引发剂, 添加到可聚合单体中; 把所得可聚合单体组合物制成颗粒物; 聚合所说的组合物颗粒, 以形成呈海岛结构的聚合物粒子 (色调剂粒子), 在该粒子中隔离剂被包埋在极性树脂和聚合粘合剂内。

所说的海岛结构, 即隔离剂被包埋在极性树脂和粘合剂树脂中的这样一种结构, 可以通过下述方法适当提供: 把主单体、极性低

于主单体的隔离剂和极性树脂混合在一起，将所得可聚合单体组合物分散于含水介质中，由此得到一种隔离剂被包覆于极性树脂和所得粘合剂树脂中的这样一种核-壳结构。所得可聚合粒子可以直接作为色调剂粒子使用，也可以在微细颗粒结合达到所要求的粒径以得到具有海岛结构的色调剂粒子后使用。

由于隔离剂被包埋在色调剂粒子内，就可能会有较大量的隔离剂掺入到色调剂中，从而抑制了抗粘结性能的降低。另外，由于采用的是熔点为 50 - 90 °C 的固体蜡作为隔离剂，就有可能得到机械冲击强度高、能够呈现低温可定影性以及热-压定影时具有良好色彩混合性的色调剂粒子。

适用于按照聚合法生产色调剂粒子的可聚合单体可以是能够进行自由基聚合的乙烯基型可聚合单体。乙烯基型可聚合单体可以是单官能单体或是多官能单体。单官能单体的实例可以包括：苯乙烯；苯乙烯衍生物，如 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、对-正丁基苯乙烯、对-叔丁基苯乙烯、对-正己基苯乙烯、对-正辛基苯乙烯、对-正壬基苯乙烯、对-正癸基苯乙烯、对-正十二烷基苯乙烯、对-甲氧基苯乙烯和对-苯基苯乙烯；丙烯酸系单体，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正壬酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸二甲基磷酸酯乙酯 (dimethylphosphate ethyl acrylate)、丙烯酸二乙基磷酸酯乙酯、丙烯酸二丁基磷酸酯乙酯和丙烯酸 2-苯甲酰氧基乙酯；甲基丙烯酸系单体，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙

酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正壬酯、甲基丙烯酸二乙基磷酸酯乙酯和甲基丙烯酸二丁基磷酸酯乙酯；亚甲基脂族一羧酸酯；乙烯基酯，如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、乳酸乙烯酯和甲酸乙烯酯；乙烯基醚，如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚和乙烯基异丁基醚；乙烯基酮，如乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮和乙烯基异丙基酮。

多官能单体的实例可以包括：二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酸 1, 6-己二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸聚丙二醇酯、2, 2'-双〔4-(丙烯酰氧基二乙氧基)苯基〕丙烷、三甲基丙烷三丙烯酸酯、四甲基甲烷四丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酸 1, 3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1, 6-己二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、二甲基丙烯酸聚丙二醇酯、2, 2'-双〔4-(甲基丙烯酰氧基二乙氧基)苯基〕丙烷、2, 2'-双〔4-(甲基丙烯酰氧基聚乙氧基)苯基〕丙烷、三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、二乙烯基萘和二乙烯基醚。

在本发明中，上述单官能单体可以单独使用，也可以两种或多种结合使用，或者任选地与一种或多种多官能可聚合单体结合使用。多官能可聚合单体还可以用作交联剂。

用于上述可聚合单体聚合反应的聚合引发剂可以是油溶性引

发剂和/或水溶性引发剂。油溶性引发剂的实例可以包括：偶氮化合物，如 2, 2'-偶氮二异丁腈、2, 2'-偶氮二-2, 4-二甲基-戊腈、1, 1'-偶氮二(环己烷-1-腈)和 2, 2'-偶氮二-4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈；过氧化物引发剂，如过氧化乙酰基环己基磺酰、过氧碳酸二异丙酯、过氧化癸酰、过氧化月桂酰、过氧化硬脂酰、过氧化丙酰、过氧化乙酰、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过氧异丁酸叔丁酯、过氧化环己酮、过氧化甲基乙基酮、过氧化二枯基、叔丁基过氧化氢、二叔丁基过氧化物、氮过氧化枯烯。

水溶性引发剂的实例可以包括：过硫酸铵、过硫酸钾、2, 2'-偶氮二(N, N'-二亚甲基异丁酰脒)盐酸盐、2, 2'-偶氮二(2-脒基丙烷)盐酸盐、偶氮二(异丁基脒)盐酸盐、2, 2'-偶氮二异丁腈磺酸钠、硫酸亚铁和过氧化氢。

在本发明中，为了控制可聚合单体的聚合度，可以进一步添加链转移剂、聚合抑制剂等。

特别优选采用悬浮聚合法来生产本发明的色调剂，采用该方法很容易生产得到偏离 (variation) 系数等于或小于 35 % (优选等于或小于 30 %)，粒径为 3 - 8 μm (重均粒径 D_4) 小的颗粒状色调剂，并且该色调剂具有均匀一致的控制形状，粒径分布窄。还可以采用种子聚合法，其中，使所得的聚合物粒子去吸附单体，再于聚合引发剂存在下进一步聚合。还可以通过分散或溶解在吸附单体中包含极性化合物。

当采用悬浮聚合法生产本发明色调剂时，可以直接采用下述方法生产色调剂粒子。把蜡之类的隔离剂、着色剂、极性树脂、聚合引发剂、交联剂和另外的选择性添加剂加入到可聚合单体中，通过

均化器或超声波分散装置使之均匀溶解或分散，形成可聚合单体混合物，然后借助普通搅拌器、均质混合器或均化器，优选在下述条件下将此混合物分散于含有分散稳定剂的分散介质中，形成粒子，所说的条件为通过控制搅拌速度和/或搅拌时间，可使聚合单体混合物液滴能够具有所得色调剂粒子所要求的粒径。此后，可以以保持形成的可聚合单体混合物粒子并防止粒子沉降的程度继续进行搅拌。聚合反应可以在至少 40℃ 的温度下进行，一般是在 50 - 90℃ 下进行，优选在 55 - 85℃ 下进行。在聚合反应的后期阶段可以提高温度。为了除去未发生聚合反应的那部分可聚合单体和在色调剂定影步骤中可能会引起异味的副产物，还可以在聚合反应的后期阶段或聚合反应之后蒸馏一部分含水体系。反应完毕后，将所得色调剂粒子洗涤，过滤出来，干燥。在悬浮聚合法中，每 100 重量份的单体混合物通常优选使用 300 - 3000 重量份的水作为分散介质。

在采用分散稳定剂通过悬浮聚合法生产色调剂的方法中，含水分散介质中优选使用无机或/和有机分散稳定剂。无机分散稳定剂的实例可以包括：磷酸三钙、磷酸镁、磷酸铝、磷酸锌、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、硅酸钙、硫酸钙、硫酸钡、膨润土、二氧化硅和氧化铝。有机分散稳定剂的实例可以包括：聚乙烯醇、明胶、甲基纤维素、甲基羟丙基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素钠盐和淀粉。这些分散稳定剂在含水分散介质中的用量优选为 0.2 - 2.0 重量份，以 100 重量份的可聚合单体混合物计。

当采用无机分散稳定剂时，可以直接使用商购产品，也可以在分散介质中就地生成稳定剂以得到其微粒。当采用磷酸三钙时，例如，可以在剧烈搅拌下把磷酸钠水溶液和氯化钙水溶液掺混在一

起，得到适用于悬浮聚合法的于含水介质中的磷酸三钙颗粒。为了使分散稳定剂形成微细分散液，与 0.001 - 0.1 重量%的表面活性剂结合使用也是有效的，由此可以提高稳定剂的作用。表面活性剂的实例可以包括：十二烷基苯磺酸钠、十四烷基硫酸钠、十五烷基硫酸钠、十七烷基硫酸钠、辛基硫酸钠、油酸钠、月桂酸钠、硬脂酸钾和油酸钙。

关于聚合法生产色调剂所用的着色剂，必须注意着色剂对聚合反应的抑制作用和向水相的转移性能。因此，最好使用经过表面改性后的前述着色剂。例如，适宜的是对着色剂进行疏水性处理使之不致抑制聚合反应。更具体地说，许多染料和碳黑均可能会抑制聚合反应，因此应当给予注意。作为优选的表面处理染料的方法，可以事先在染料存在下将单体聚合。然后将所得着色聚合物添加到可聚合单体组合物中。碳黑可以用与染料同样的方法进行处理，也可以用能够与碳黑表面官能基团发生反应的物质如聚有机硅氧烷进行处理。

本发明的色调剂的形状因子 SF - 1 优选为 100 - 160，更优选 100 - 150，进一步优选 100 - 125。

本发明所称的形状因子 SF - 1 是以下述方法所测值为基础的。随机选取在放大如 500 倍下通过场致发射扫描电子显微镜 (FE - SEM) (“S - 800”，由 Hitachi Seisakusho K.K. 得到) 所观察的 100 粒色调剂粒子的图像样品，将色调剂图像的图像数据输入图像分析仪 (如 “Luzex III”，由 Nireco K.K. 得到) 通过界面进行分析，按照下述等式计算形状因子 SF - 1：

$$SF - 1 = [(MXLNG)^2 / AREA] \times (\pi / 4) \times 100,$$

其中 MXLNG 为色调剂粒子的最大直径，AREA 为色调剂粒

子的投影面积。本发明所称的形状因子 $SF - 1$ 定义为按上述方法对随机选取 100 粒色调剂粒子计算所得 $SF - 1$ 值的数均值。形状因子 $SF - 1$ 代表圆形成度，形状因子 $SF - 1$ 越接近 100 表示色调剂粒子的形状就越接近真实球形。

当形状因子 $SF - 1$ 大于 160 时，色调剂粒子实质上已偏离球形，接近不确定或无规形粒子，相应地表现出较低的转印效率（或称转印率）。

本发明的色调剂通常可以用作单组分型显影剂，也可以与载体粒子组合用作双组分型显影剂。作为单组分型显影剂，包括含磁性材料的色调剂粒子的磁性色调剂可以利用带有磁铁的显影套筒输送和充电。不含磁性材料的非磁性色调剂可以借助刮板或辊筒向显影套筒施加力而摩擦带电，并通过附着在套筒上进行输送。

对于双组分型显影剂来说，本发明的色调剂可以与载体一起使用。磁性载体可以包括如铁、铜、锌、镍、钴、锰或铬之类的元素，这些元素可以是单独存在，也可以呈铁氧体复合态。磁性载体的形状可以为球形或扁平的或不规则形的。优选控制磁性载体粒子的表面微结构（如表面不平整性）。通常，上述元素的氧化物可以被煅烧并形成颗粒以制备磁性载体芯颗粒，它可以用树脂进行进一步的涂覆。为了减少色调剂上的磁性载体的负载量，可以由无机氧化物与树脂通过熔化和捏和，随后通过粉碎及分级制备低密度的分散型载体；或将无机氧化物与单体在水介质中的捏和的混合物直接进行悬浮聚合来制备真的球形磁性载体。

通过用树脂涂覆上述载体材料得到的涂覆载体是特别优选的。可以采用各种已知的涂覆方法，包括应用树脂在一种溶剂中的溶液或悬浮液，和掺混粉末树脂与载体粒子。

固体载体涂覆材料可以包括：聚四氟乙烯、一氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚酯树脂、硅氧烷树脂、苯乙烯树脂、丙烯酸树脂、聚酰胺、聚乙烯醇缩丁醛和氨基丙烯酸酯树脂。这些涂覆材料可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

载体优选具有如下的磁性。优选磁化强度为 1000 奥斯特时，磁饱和值(σ 1000)为 $30-300\text{emu/cm}^3$ ，更优选为 $100-250\text{emu/cm}^3$ ，以得到良好的图像质量。当该值大于 300emu/cm^3 时，就很难得到高质量的色调剂图像。而当该值低于 30emu/cm^3 时，由于只有较小的磁约束力，有可能出现载体的附着。载体粒子优选其形状因子 SF-1(表示形状与球形的偏远程度)最大为 180，形状因子 SF-2(表示不均匀度)最大为 250。载体粒子的形状因子 SF-1 与 SF-2 可以通过以下的方法测得：用扫描电镜以随机的方式对 100 个颗粒进行观察，再经图像分析仪(如可从 Nireco K.K. 购得的“Luzex III”)进行图像分析。计算式如下：

$$\text{SF-1} = [(\text{载体最大长度})^2 / \text{面积}] \times (\pi/4) \times 100$$

$$\text{SF-2} = [(\text{载体圆周长})^2 / \text{面积}] \times (1/4 \cdot \pi) \times 100$$

通过掺混本发明的色调剂与磁性载体而制备双组分显影剂时，所采用的混合比最好使显影剂中色调剂的浓度为 2-15 重量%，更优选 4-13 重量%。

采用本发明的色调剂的成像方法将在下面结合附图进行描述。

与磁性载体掺混的本发明的色调剂可以应用于例如如图 3 所示的使用显影装置 37 的成像方法。优选在磁刷与潜像负载元件如感光鼓 33 接触状态下，在外加交变电场下进行显影。最好设置负载显影剂的元件(显影套筒)31 以提供与感光鼓 33 间隔 $100-1000 \mu$

m 的辊隙 B，以防止载体附着并改善点的可再现性。如果该辊隙小于 $100\ \mu\text{m}$ ；显影剂的供给有可能会不足，导致图像浓度低。如果该值超过 $1000\ \mu\text{m}$ ，则通过显影板 S1 外加的磁力线会扩散，使磁刷密度低，因而有可能导致较差的点可再现性，并且载体的约束力减弱导致载体附着。色调剂 41 连续地供给显影装置，并通过搅拌(掺混)装置 35 和 36 与载体掺混，然后，被输送至显影套筒 42，在该套筒内包含有一个固定的磁体 34。

交变电场优选其峰间电压(Vpp)为 500-5000 伏，频率为 500-10000Hz，优选为 500-3000Hz，可根据具体方法来选取。其波形可以适宜地选取，如三角形波、矩形波、正弦波或通过改进负载比得到的波形。如果施加电压小于 500 伏，在某些情况下，就可能很难得到足够的图像浓度，并且在非图像区域上的灰雾色调剂不能被满意地回收。如果该值超过 5000 伏，有时潜像可能会受到磁刷的干扰，从而使图像质量降低。

通过使用包含良好充电的色调剂的双组分显影剂，可以使用较低的除灰雾电压(Vback)及感光元件上较低的初始充电电压，从而增加了感光元件的寿命。Vback 优选至多为 150 伏，更优选至多为 100 伏。

优选使用 200-500 伏的反电势(contrast potential)，以提供足够的图像浓度。

在某些情况下，频率可能会对方法有影响，当频率低于 500Hz 时，可能会导致电荷注入载体中，由于载体附着及潜像干扰，它会导致低的图像质量。当频率超过 10000Hz 时，色调剂将很难跟随电场，因此可能会引起低的图像质量。

在本发明的显影方法中，优选使显影套筒 31 上的磁刷与感光鼓 33 之间的接触宽度(显影辊隙)C 设置为 3-8mm，以使显影能提供足够的图像浓度和优良的点可再现性，同时又不会引起载体附着。如果显影辊隙 C 小于 3mm，可能很难满足足够的图像浓度及良好的点可再现性。如果辊隙大于 8mm，显影剂易于填塞而阻止了设备的运行，也可能会很难完全防止载体的附着。可通过改变显影剂调节元件 32 与显影套筒 31 间的距离 A 和/或改变显影套筒 31 与感光鼓 33 间的辊隙 B 对显影辊隙 C 进行适宜的调节。

可以通过使用至少 3 个品红色、青色和黄色显影装置采用本发明的色调剂，优选结合采用用于对数字潜像显影的显影系统，进行中间色调再现很重要的全色图像的形成，从而使得有可能进行忠实于点潜像的显影，同时避免磁刷的相反的作用及潜像的干扰。使用本发明的色调剂在实现随后的转印步骤中的高转印率方面也是有效的。结果，在中间色调部分和实心像部分均可有高的图像质量。

除了在成像的初始阶段的高图像质量外，使用本发明的色调剂可有效地避免对大量纸张的连续成像方面图像质量的降低。

通过转印装置 43 如电晕放电器，将在静电像承载元件 33 上形成的色调剂图像转印至转印接收材料(如普通纸)上。然后，通过热压定影装置将色调剂在转印接收材料上定影，所说的装置包括一个加热辊 46 和一个压力辊 45，从而在转印接收材料上形成定影的(色调剂)图像。

残余在静电像承载元件 33 上的转印残余色调剂通过清洁装置 44 如清洁刮板从静电像承载元件 33 上除去。本发明的色调剂显示出在转印步骤中高的转印率，很少有转印残余色调剂，同时显示出良好的清洁性能；因而在静电像承载元件上很少会成膜。进而，即

使在对大量纸张的连续成像过程中，本发明的色调剂也很少会引起外部添加剂埋入色调剂粒子表面，从而可长期实现优良的图像质量。

为了提供良好的全色图像，优选分别使用四个品红色、青色、黄色和黑色显影装置，最后进行黑色显影。

下面结合图 4 对适用于实现多色或全色成像方法的成像设备进行详细描述。图 4 所给的彩色电摄影设备大致分为以下的三个部分：转印材料(记录纸)传送段 I，包括转印鼓 315，从右侧(图 4 的右侧)延伸至几乎设备主装置 301 的中心部分；靠近转印鼓 315 设置的潜像形成段 II；和显影装置(即，旋转显影设备)III。

以下对转印材料传送段 I 进行说明。在设备主装置的右壁中，形成一个开口，通过该开口，设置转印材料供纸盘 302 和 303，该供纸盘是可拆卸的，它的一部分可以伸出装置的外面。供纸(转印材料)辊 304 和 305 设置在供纸盘 302 和 303 的右上方。与供纸辊 304 和 305 相连而在其左边设置转印鼓 315，从而以箭头 A 的方向旋转，设置供纸辊 306、供纸导件 307 和供纸导件 308。邻近转印鼓 315 的外周边处以下述顺序，沿旋转方向从上游至下游，设置对抵辊 309、抓纸器 310、转印材料分离充电器 311 和分离爪 312。

在转印鼓 315 内，设置转印充电器 313 和转印材料分离充电器 314。转印材料缠绕在其上的转印鼓 315 的一部分供有与其相连接的转印纸(未示出)，转印材料通过静电紧密地作用于其上。在转印鼓 315 上面的右侧，靠近分离爪 312 处设置传送带装置 316，在传送带装置 316 的转印方向的末端(右侧)，设置定影装置 318。进而，定影装置的下游设置一个排出盘 317，该盘部分从主设备中伸出，并可从其上卸下。

以下对潜像形成段 II 进行说明。设置一个感光鼓(如 OPC 感光鼓)作为潜像负载元件, 它可以箭头所示的方向旋转, 其圆周表面与转印鼓 315 的圆周表面接触。通常, 在感光鼓 319 的上方和附近, 在感光鼓 319 的旋转方向上从上游至下游, 顺次设置放电充电器 320、清洁装置 321 和初级充电器 323。进而, 设置图像曝光装置, 该装置包括如激光器 324 和反射装置如镜子 325, 从而在感光鼓 319 的外圆周表面上形成静电潜像。

以下对旋转显影设备 III 进行说明。在与感光鼓 319 相对的位置上, 设置一个可旋转的装置(以下称之为“旋转元件”)326。在旋转元件 326 中, 在等距离的四个径向上设置四种显影装置, 以对感光鼓 319 的外圆周表面上形成的静电潜像进行显像(即显影)。四种显影装置包括黄色显影装置 327Y、品红色显影装置 327M、青色显影装置 327C 和黑色显影装置 327BK。

以下, 以全色模式描述上述的成像设备的整个运行过程。当感光鼓 319 以箭头所示方向旋转时, 通过初级充电器 323 对鼓 319 充电。在图 4 所示的设备中, 各个元件的运动圆周速度(以下有时称之为“加工速度”), 特别是感光鼓 319 的运动圆周速度至少为 100mm/s, (如, 130-250mm/s)。通过初级充电器 323 对感光鼓 319 充电后, 由原稿 328 的黄色图像信号调制的激光对感光鼓 319 进行图像曝光, 在感光鼓 319 上形成相应的潜像, 然后, 通过旋转元件 326 的旋转确定的位置, 由黄色显影装置 327Y 对其进行显影, 形成黄色色调剂图像。

由抓纸器 310 以预定的时间间隔经供纸导件 307、供纸辊 306 和供纸导件 308 发送转印材料(如, 普通纸), 转印材料通过对抵辊 309 及与对抵辊 309 相反的位置上设置的电极缠绕在转印鼓 315

上。转印鼓 315 以箭头 A 方向与感光鼓 319 同步地进行旋转,从而在感光鼓 319 的圆周表面与转印鼓 315 的圆周表面相互接近处,在转印充电器 313 的作用下,由黄色显影装置 327Y 形成的黄色色调剂图像被转印至转印材料上。转印鼓 315 进一步旋转以准备转印另一种颜色(图 4 中的品红色)。

另一方面,通过放电充电器 320 对感光鼓 319 放电,通过清洁刮板或清洁装置 321 进行清洁,再通过初级充电器 323 进行充电,然后对品红图像信号进行图像曝光以形成相应的静电潜像。当通过基于品红信号的图像曝光在感光鼓 319 上形成静电潜像时,旋转元件 326 旋转以用品红显影装置 327M 旋转至预定的显影位置以使品红色调剂进行显影。随后,分别对青色和黑色重复上述的过程,以完成对四种彩色色调剂图像的转印。然后,在转印材料上的四种彩色显影的图像通过充电器 322 和 314 放电(消除电荷),通过抓纸器 310 由夹持态放松,通过分离爪 312 从转印鼓 315 上分离下来,经传送带 316 送至定影装置 318 上,在此,在加热与加压下对四色色调剂图像进行定影。因此,可完成一系列的全色打印或成像工序,可在转印材料的一个表面上提供预定的全色图像。

参考图 5, 以下对另一种成像方法进行描述。

参看图 5, 成像设备主要包括一个作为静电像承载元件的感光元件 71, 作为充电装置的充电辊 72, 包含四个显影单元 74-1、74-2、74-3 和 74-4 的显影装置 74, 中间转印元件 75, 作为转印装置的转印辊 77 和作为定影装置的定影装置 81。

将包含青色色调剂粒子、品红色色调剂粒子、黄色色调剂粒子和黑色色调剂粒子的四种显影剂加入显影单元 74-1 至 74-4 中。在感光元件 71 上形成静电图像, 通过显影方法用四种色色调剂粒子

进行显影,所说的显影方法如磁刷显影系统或非磁性单组分显影系统,从而在感光元件 71 上形成各种色调剂的图像。光电导元件 71 包含一个支架 71a 和在其上的一层感光层 71b,该感光层包含光电导绝缘材料如 α -Si、CdS、 ZnO_2 、OPC(有机光导体)和 α -Si(无定形硅)。感光元件 71 优选包含 α -Si 感光层或 OPC 感光层。感光元件 71 通过驱动装置(未示出)以箭头所示的方向旋转。

有机感光层可以由单层组成,该单层包含一种电荷产生材料和一种电荷输送材料;也可以是功能分离型感光层,该感光层包含一层电荷产生层和一层电荷输送层。功能分离型感光层优选可包含一种导电载体,在其上的电荷产生层及在电荷产生层上的电荷输送层。有机感光层优选包含一种粘合剂树脂如聚碳酸酯树脂、聚酯树脂或丙烯酸类树脂,因为这样的粘合剂树脂可有效地改善可转印性及清洁性,很少会使色调剂在感光元件上粘附及外部添加剂成膜。

充电步骤可通过使用电晕充电器以非接触充电进行,这种充电方式中充电器与感光元件 71 不接触;或者通过使用例如充电辊以接触充电进行。如图 5 所示的接触充电是优选使用的,这是因为考虑到充分均匀充电、简单及降低副产物臭氧量的缘故。充电辊 72 包含一种芯金属 72b 和围绕芯金属 72b 的周边的导电弹性层 72a。充电辊 72 在预定的压力(压迫力)下压在感光元件 71 上并旋转,同时与感光元件 71 的旋转相配合。

使用充电辊的充电步骤优选在如下的工艺条件下进行:在外加 AC 电压和 DC 电压的叠加电压时,辊的外加压力为 5-500g/cm, AC 电压为 0.5-5kVpp, AC 频率为 50Hz-5kHz, DC 电压为 ± 0.2 - ± 1.5 kV;当外加 DC 电压时,辊的外加压力为 5-500g/cm, DC 电压为 ± 0.2 - ± 1.5 kV。

其它的充电装置可包括使用充电刮板或导电刷的装置。这些接触充电装置能有效地消除高电压或降低臭氧的形成。用作接触充电装置的充电辊和充电刮板优选包含导电橡胶,还可选择性地包含一种在其表面上的隔离膜。该隔离膜优选包含尼龙基树脂、聚偏二氯乙烯(PVDF)或聚偏二氯乙烯(PVDC)。

感光元件上形成的色调剂图像被转印至中间转印元件 75 上,该元件上外加电压(如 ± 0.1 - ± 5 kV)。转印后感光元件表面通过清洁元件 79 来清洁,该清洁元件包含一个清洁刮板 78。

中间转印元件 75 包含一种管状导电芯金属 75b 和围绕芯金属 75b 的周边的中等电阻的弹性层 75a(如弹性辊)。芯金属 75b 可以为一种在其上有导电镀层的塑料管。

中等电阻的弹性层 75a 可以为实心层或为泡沫材料层,其中赋予导电性的材料如碳黑、氧化锌、氧化锡或碳化硅混合并分散在弹性材料如硅橡胶、聚四氟乙烯橡胶、氯丁二烯橡胶、聚氨酯橡胶或三聚乙丙橡胶(EPDM)中,从而控制电阻或体积电阻系数在 10^5 - 10^{11} ohm.cm.的中等电阻水平。中间转印元件 75 设置在感光元件 71 的下方,从而它的轴与感光元件 71 的轴平行,并且该转印元件 75 与感光元件 71 相接触。中间转印元件 75 以箭头所示的方向(逆时针方向)以与感光元件 71 相同的圆周速度旋转。

各个色彩色调剂图像通过电场连续地中间转印至中间转印元件 75 的圆周表面上,所说的电场是通过在穿过转印辊隙区域时,向感光元件 71 与中间转印元件 75 间的辊隙区域外加转印偏压而形成的。

在实现各个色调剂图像的中间转印后,如果需要的话,通过清洁装置 80 清洁中间转印元件 75 的表面,该清洁装置可连接在成像

设备上或从该设备上卸下。当色调剂图像被置于中间转印元件 75 上时，清洁装置 80 从中间转印元件 75 的表面上卸下，从而不会损坏色调剂图像。

转印装置(如转印辊)77 设置在中间转印元件 75 的下方，从而它的轴与中间转印元件 75 的轴平行，并且与中间转印元件 75 相接触。转印装置(辊)77 以箭头所示的方向(顺时针方向)以与中间转印元件 75 相同的圆周速度旋转。转印辊 77 可以这样设置以使它与中间转印元件 75 直接接触，或通过传送带等介质与中间转印元件 75 接触。转印辊 77 可通过在芯金属 77b 的圆周表面上设置导电弹性层 77a 而构成。

中间转印元件 75 和转印辊 77 可包含已知的通常使用的那些材料。本发明中，通过使中间转印元件 75 的弹性层 75a 的体积电阻系数高于转印辊的弹性层 77b 的体积电阻系数，有可能减少外加至转印辊 77 上的电压。结果，在转印接收材料上形成良好的色调剂图像，并可防止转印接收材料缠绕中间转印元件 75。中间转印元件 75 的弹性层 75a 优选具有的体积电阻系数至少高于转印辊 77 的弹性层 77b 的体积电阻系数的 10 倍。

中间转印元件 75 优选包含硬度(由 JIS K-6301 测得)为 10-40 的弹性层 75a。另一方面，转印辊 77 优选包含硬度高于中间转印元件 75 的弹性层 75a 的硬度的弹性层 77a，更优选的是，其硬度为 41-80(由 JIS K-6301 测得)，以防止转印接收材料缠绕在中间转印元件 75 上。如果转印辊 77 的弹性层 77a 的硬度小于中间转印元件 75 的弹性层 75a 的硬度，则在转印辊一边会形成凹口，因此，有可能引起转印接收材料缠绕在中间转印元件 75 上。

转印辊 77 可以与中间转印元件 75 相同或不相同的圆周速度旋转。转印接收材料 76 被输送至中间转印元件 75 与转印辊 77 间的辊隙处, 在这里, 中间转印元件 75 上的色调剂图像通过外加转印偏压被转印至转印接收材料的正表面上, 偏压的极性与色调剂粒子同转印辊 77 间的摩擦电荷的极性相反。

转印辊 77 可包含与构成充电辊 72 的那些材料类似的材料。转印步骤可在下述条件下进行: 转印辊的压力为 $5\text{-}500\text{g/cm}$, DC 电压为 $\pm 0.2\text{-}\pm 10\text{kV}$ 。更具体地说, 转印辊 77 包含一种芯金属 77b 和导电弹性层 77a, 该弹性层包含的弹性材料的体积电阻系数为 $10^6\text{-}10^{10}\text{ohm.cm.}$, 如聚氨酯或三聚乙丙橡胶(EPDM), 它包含一种分散在其中的导电材料如碳。通过稳压电源向芯金属 77b 外加一定的偏压(如优选 $\pm 0.2\text{-}\pm 10\text{kV}$)。

然后, 将转印接收材料 76 传送至定影装置 81, 该装置包含两个辊子, 包括带有加热元件(如, 卤素加热器)的加热辊和以预定压力压至加热辊上的压力辊。转印接收材料 76 上的色调剂图像通过加热辊和压力辊以在加热及加压下对转印接收材料 76 上的色调剂图像进行定影处理。定影步骤也可通过加热器由膜向色调剂图像加热完成。

图 6 示出了说明另一种成像方法的实施方式。

在如图 6 所示的成像方法中, 通过曝光灯 63 的辐射在感光鼓 61 上形成的静电图像用双组分显影剂进行显影, 所说的显影剂包含第一种色彩色调剂和一种载体, 该种显影剂装在显影装置 62-1 中, 该装置则是连在旋转的显影单元 62 上, 显影单元以箭头方向旋转, 从而形成色调剂图像。在感光鼓上的色调剂图像通过转印充

电器 68 被转印至转印接收材料 S(记录材料)上,所说的接收材料是由转印鼓 66 上的抓纸器 67 所夹持。

转印充电器 68 可包含电晕充电器和接触充电器。当使用电晕充电器作为转印充电器时,使用的外加电压为-10KV 至 + 10KV,使用的转印电流为-500 μ A 至 + 500 μ A。夹持元件 65 设置在转印鼓 66 的圆周表面上,它包含由聚偏氟乙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的介电材料片或膜。例如,介电材料片的厚度为 100-200 μ m,体积电阻系数为 10^{12} - 10^{14} ohm.cm.。

为了提供第二种颜色,使旋转显影单元 62 旋转,从而使显影装置 62-2 位于与感光鼓 61 相反的位置上。静电图像用(双组分型)显影剂进行显影,该显影剂包含第二种色彩色调剂和一种载体,该种显影剂装在显影装置 62-2 中,从而形成色调剂图像,色调剂图像随后被转印并叠加在转印接收材料 S 上的色调剂图像(已形成)上。

类似地,分别用第三种颜色和第四种颜色重复上述步骤。

如上所述,在夹持(携带)转印接收材料 S 的同时,将转印鼓 66 旋转预定的几次,从而对包括预定色彩色调剂的色调剂图像进行多次转印。优选以下列次序增加用于进行静电转印的转印电流:第一种颜色<第二种颜色<第三种颜色<第四种颜色。这是因为在转印操作后残余在感光鼓 61 上的残余色调剂可能会减少。

如果转印电流太高,转印图像将会出现不希望的无序现象。但是在本发明中,色调剂在可转印性方面是优异的,在对第二至第四种颜色进行多次转印过程中可进行良好的转印,而不需增加转印电流。相应地,可稳定地形成彩色图像,因此,可得到优异且易于控制的多种颜色的图像。进而,在全色成像过程中,就可以得到美丽

的图像，且在色彩可再现性方面也是优异的。此外，不需要太高的转印电流，因此可将转印步骤中的图像无序减至最小。另外，当转印接收材料从转印鼓 66 中分离出来时，使用分离充电器 69 以除去电荷。这样，如果转印电流大，转印接收材料 S 对转印鼓 66 的静电吸附变大。结果，就很难进行转印接收材料的分离，除非采用更大的分离电流。分离电流具有的极性与转印电流相反，则会使色调剂图像无序或色调剂从转印接收材料上散开，并会弄脏成像设备的内部。本发明的色调剂易于被转印，易于分离而无需使用较大的分离电流。结果，可以有效地抑制在分离转印接收材料时图像的无序或色调剂的分散。相应地，本发明的色调剂可特别优选用于包括多次转印步骤的成像方法，以提供多色或全色图像。

在多次转印后，通过分离充电器 69 将转印接收材料从转印鼓 66 上分离下来，通过热-压辊 70(定影装置)进行定影，所说的热-压辊包括一个用硅油浸渍的网状物(web)，以在定影时能实现色彩混合，从而形成全色图像。

补充的色调剂分别从各颜色补充料斗中加至各个显影装置 62-1 至 62-4 中，其方式是经色调剂传送电缆按照补充信号，将预定量的色调剂传送至设置在旋转显影单元 62 中心的色调剂补充盒中，然后再向各个显影装置供应。

以下，将描述单组分显影方法。本发明的色调剂可用于已知的单组分显影方法中，如磁性单组分显影方法和非磁性单组分显影方法。

参考图 7 描述磁性单组分方法。

参看图 7，显影套筒 83 的几乎整个右半边总是与色调剂容器 84 中的色调剂料接触，在显影套筒 83 表面附近的色调剂 T 在磁力

和/或静电力的作用下附着在套筒表面上，所说的磁力是通过在套筒 83 中的磁力发生装置 85 产生的。随着显影套筒 83 旋转，磁性色调剂层在运动通过调节元件 86 的同时，形成了几乎具有均匀厚度的薄的磁性色调剂层 T1。磁性色调剂主要通过因显影套筒 83 旋转而引起的套筒表面与磁性色调剂间的摩擦接触而带电。旋转显影套筒 83 上的磁性色调剂薄层而面对在潜像负载元件 87 与显影套筒 83 间的最紧密的间隔 α 处显影区域 A 中的潜像负载元件 87。在潜像负载元件 87 与显影套筒 83 间由偏压施加装置 96 所施加的叠加 AC 的 DC 电场作用下，在显影区域 A 处，薄层中的磁性色调剂在通过显影区域 A 的时候，会引起跳动并且相互移动通过潜像负载元件 87 与显影套筒 83 表面间的间隔 α 。结果，在显影套筒 83 上的磁性色调剂被选择转印并附着而在潜像负载元件 87 上根据元件 87 上的潜像电位图连续形成色调剂图像 T2。

已经通过显影区域 A 并且选择性地消耗了磁性色调剂的显影套筒表面通过旋转返回容器 84 中的色调剂料中以补充磁性色调剂，随后重复在套筒 83 上的磁性色调剂薄层 T1 及在显影区域 A 显影。

图 7 示出用于该实施方式中作为提供色调剂薄层装置的调节装置 86，该装置可包括：刮板，如金属刮板或磁性刮板，它设置于与显影套筒 83 相对的位置，具有预定的间隔；以及金属、树脂和陶瓷的辊子。进而，该调节装置 86 可以包含一个弹性刮板(例如，图 8 所示的刮板 80)或与显影套筒(色调剂携带元件)表面相对抵的弹性辊。

弹性刮板或弹性辊可包含例如弹性体，如硅橡胶、聚氨酯橡胶和 NBR；弹性合成树脂，如聚对苯二甲酸乙二醇酯；和弹性金属，

如钢、不锈钢和磷青铜。它们的复合材料也可使用。优选使用弹性橡胶或树脂作为构成与显影套筒 83 相对抵部分的材料。

图 8 示出了使用弹性刮板用于磁性单组分显影的实施方式。

弹性刮板 80 的上部被固定在显影剂容器上，而其下部则以能对弹性刮板 80 弹性的弯头压至显影套筒 89 上，从而在与显影套筒 89 旋转方向相同或相反的方向上延伸并且用其内侧(或在相反的对抵状态下为外侧)对套筒表面施加适当的弹性压力。通过使用这种设备，有可能以更稳定的方式形成薄而浓的层，而无需考虑环境条件的变化。

当使用弹性刮板时，色调剂可能会熔融粘附至套筒或和/或刮板表面上。但是，本发明的色调剂在隔离性方面是优异的，具有稳定的摩擦生电性，因而优选应用弹性刮板。

在磁性单组分显影方法中，考虑沿套筒母线的线型压力，刮板 80 与套筒 89 间的对抵压力至少为 0.1kg/m，优选 0.3-25kg/m，更优选 0.5-12kg/m。

潜像负载元件 88 与显影套筒 89 间的间隔 α 可设置为例如 50-500 μm 。

显影套筒 89 上的磁性色调剂层的厚度最好小于潜像负载元件 88 与显影套筒 89 间的间隔 α 。然而，也可以使色调剂层厚度设置为磁性色调剂的许多耳子(ears)部分可与潜像负载元件相接触。

显影套筒 89 以潜像负载元件 88 的圆周速度的 100-200% 进行旋转。以峰-峰电压计，通过偏压施加装置 86 施加的交变偏压至少为 0.1kV，优选为 0.2-3.0kV，更优选为 0.3-2.0kV。频率可为 0.5-5.0kHz，优选为 1.0-3.0kHz，更优选为 1.5-3.0kHz。交变偏压波形可以是矩形、正弦形、锯齿形或三角形。也可以使用正极性电

压、负极性电压或具有不同波期的不对称 AC 偏压。也优选叠加 DC 偏压。

参看图 9，描述了非磁性单组分显影方法。如图 9 所示，参考标号 95 代表潜像负载元件。通过电摄影装置或静电记录装置(未示出)形成静电图像。显影套筒(色调剂携带元件)94 包含由铝或不锈钢组成的非磁性套筒。

显影套筒 94 可包含一个铝或不锈钢粗制管本身。但是，其表面优选通过用球形颗粒如玻璃珠等进行喷砂，镜面抛光或用树脂涂层而使其均匀地粗糙。

色调剂 T 被贮存于一个料斗 91 中，并通过色调剂加料辊 92 向显影套筒 94 供应色调剂。色调剂加料辊 92 优选包含多孔弹性体的泡沫材料，如软的聚氨酯泡沫，它以与显影套筒 94 相同或相反的方向，以与其速度相对非零的速度进行旋转。除了供应色调剂外，色调剂加料辊 92 还有除去在显影以后不再使用的残余在显影套筒 94 上的色调剂的作用。这时，考虑色调剂供料与脱除间的平衡，色调剂加料辊与显影套筒 94 间可优选具有的对抵宽度(辊隙宽度)为 2.0mm-10.0mm，更优选 4.0mm-6.0mm。此时，向色调剂施加一定的应力，从而会增加色调剂的聚集，这是因为色调剂在显影套筒 94 及色调剂加料辊 92 上的变劣和/或熔融粘接(成膜)引起的。但是，本发明的色调剂在流动性及可隔离性方面是优异的，具有稳定的持久性，因而优选被用于图 9 所示的显影设备中。进而，取代色调剂加料辊 92，刷辊包括纤维树脂如尼龙或人造纤维。图 9 所示的显影方法对使用非磁性单组分色调剂的单组分显影方法是有效的。

向显影套筒 94 供应的色调剂通过调节刮板 93 均匀地作用在套筒 94 上形成薄层。调节元件 93 可包含一种弹性刮板或一种弹性辊，优选地在压力和对抵作用下将色调剂加至显影套筒 94。弹性刮板或辊可优选包含一种适于向色调剂充电的具有摩擦充电性的材料，从而具有所希望的极性。该调节元件可适宜地由硅橡胶、聚氨酯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶等组成，可以用有机树脂层进行涂覆，有机树脂层包含树脂如聚酰胺、聚酰亚胺、尼龙、蜜胺、蜜胺交联的尼龙、酚醛树脂、含氟树脂、硅氧烷树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂和丙烯酸类树脂。

考虑沿套筒母线的线型压力，在弹性刮板或弹性辊与显影套筒 94 间的对抵压力可适宜地为 0.1-25kg/m，优选地为 0.5-12kg/m。控制对抵压力在 0.1-25kg/m，本发明的色调剂可有效地从聚集态分解，色调剂可很快地充电。

在使用刮板以在显影套筒 94 上形成色调剂薄层的色调剂供应系统中，特别是在非磁性单组分显影方法中，显影套筒 94 旋转的圆周速度为潜像负载元件 95 的圆周速度的 100-300%，优选为 120-250%，以提供足够的图像浓度。进而，优选显影套筒 94 上的色调剂层厚度小于显影套筒 94 与潜像负载元件 95 间的间隙，在间隙间施加交变电场。由偏压电源 96 向显影套筒 94 与潜像负载元件 95 间的间隙施加选择性地叠加 DC 电场的交变电场的显影偏压，从而促进色调剂从显影套筒 94 向潜像负载元件 95 的运动，以提供更好质量的图像。

以下，将描述用于测量色调剂性质及评价色调剂性能包括显影性能、定影性能、图像质量等的方法。

色调剂粒子的尺寸分布

Coulter 计数器 TA-II 或 Coulter Multisizer II(得自 Coulter Electronics Inc.)和电解质溶液一起使用,该电解质溶液含有通过溶解试剂级氯化钠或商购的“ISOTON-II”(得自 Counter Scientific Japan)而制备的约 1%NaCl 水溶液。

为了测定,向 100-150ml 电解质溶液中加入 0.1-5ml 表面活性剂(优选烷基苯磺酸盐)作为分散剂,并加入 2-20mg 试样。用超声波分散器对所得的试样在电解质中的分散液进行分散处理约 1-3min,然后用上述有 100 μm 孔的设备测定颗粒的粒径分布。测定各个通孔的色调剂粒子的体积和数目,以便计算色调剂以体积为基础的分布和以数目为基础的分布。用中心值代表每个通孔,从体积基础的分布计算出色调剂的重均粒径(D4)。

使用的通孔包括 2.00-2.52 μm ; 2.52-3.17 μm ; 3.17-4.00 μm ; 4.00-5.04 μm ; 5.04-6.35 μm ; 6.35-8.00 μm ; 8.00-10.08 μm ; 10.08-12.70 μm ; 12.70-16.00 μm ; 16.00-20.20 μm ; 20.20-25.40 μm ; 25.40-32.00 μm ; 32.00-40.30 μm 的 13 种通孔。

偏离系数

以数值 (A) 计的本发明所用的色调剂粒子的偏离系数以下述式子定义:

$$\text{偏离系数(A)(\%)} = (S/D1) \times 100,$$

其中, S 代表色调剂粒子的数基分布上的标准偏差, D1 代表色调剂粒子的数均粒径 μm 。

各种环境下的摩擦电荷(TC)

在所涉及的环境下,如高温/高湿环境(30 $^{\circ}\text{C}$ /80 % RH; HT/HH),常温/常湿环境(23 $^{\circ}\text{C}$ /60 % RH; NT/NH)或低温/低湿环

境(15℃/10% RH; LT/LH), 将样品色调剂和载体放置一整天;
然后按照下述的方式由吹气法进行测量。

图 1 所示的设备用于测量色调剂的摩擦电荷(摩擦带电性)。首先, 将重量比例为 1: 19 的色调剂与载体置于一个体积为 50-100ml 的聚乙烯瓶中, 手工振荡瓶子 5-10 分钟。然后, 取约 0.5-1.5g 的混合物(显影剂), 将其置于一个金属测量容器 2 中, 在容器底部备有 50 目筛 3, 该容器用金属盖 4 盖住。测量此时测量容器的总重量(W1 g)。然后, 在调节空气控制阀 6 的同时, 通过抽吸出口 7 抽吸使吸气器 1(接触容器 2 的部分是绝缘的)动作起来, 从而在真空计 5 上提供 250mmAq 的压力。此时, 充分进行吸气, 优选进行约 2 分钟, 以通过抽吸除去色调剂。读取经电容器 8(电容 C(μ F))与容器 2 相连的电位计 9 上的电位(V 伏)。测量吸气后的总重量(W2 g), 按照下式计算色调剂的摩擦电荷:

$$\text{摩擦电荷(mC/kg)} = C \times V(W1 - W2)$$

套筒上的摩擦电(TC 套筒)

通过使用抽吸型法拉第筒以下述方式测量显影套筒上色调剂的摩擦电荷。

法拉第筒的外筒体被推向显影套筒以通过在内筒的过滤件上对显影套筒的一定面积上的色调剂进行抽吸而回收, 从而由过滤件的重量的增加计算抽吸的色调剂样品的重量。同时, 在内筒积聚的电荷量与外面的元件静电隔离以得到磁性色调剂显影套筒上的充电性。

图像浓度

通过使用 Macbeth 反射密度计(“RD918”, 可从 Macbeth 商购)在定影的色调剂浓度(重量/面积)为 $0.60\text{mg}/\text{cm}^2$ 的图像部分测量其图像浓度。

中间色调部分和实心部分的图像质量

(双组分显影法)

由于图像质量受连续成像过程中载体和/或感光鼓的污染影响很大, 对中间色调部分和实心部分的图像质量与标准样品的图像质量进行比较, 以下述四种标值进行评价。

A: 优,

B: 良,

C: 中,

D: 差。

(非磁性单组分显影法)

由于图像质量受连续成像过程中色调剂在显影套筒上的粘附及在显影套筒上的应用不规则(色调剂层不平)影响很大, 对中间色调部分和实心部分的图像质量与标准样品的图像质量进行比较, 以下述四种标值进行评价。

A: 优,

B: 良,

C: 中,

D: 差。

灰雾度

在青色色调剂图像的时候, 在使用琥珀过滤件的同时通过使用反射仪("REFLECTOMETER MODEL TC-6DS", 由 Tokyo

Denshoku K.K.得到)测量反射率,按照下式计算灰雾度。数值小表示灰雾度低。

灰雾度(反射率)(%)=[标准纸的反射率(%)]-[样品无图像部分的反射率(%)]

以下列四种标值进行评价。

A(优): 灰雾度(%)最大为 1.2 %。

B(良): 灰雾度(%)大于 1.2 %至 1.6 %。

C(中): 灰雾度(%)大于 1.6 %至 2.0 %。

D(不能接受): 灰雾度(%)大于 2.0 %。

定影性和抗透印性

向色调剂粒子中,加入适量的外部添加剂以提供显影剂。该显影剂用于商购的复印机中以形成未定影的图像。

通过外加的未采用油的热辊定影装置对未定影的色调剂图像进行定影,从而评价定影性及抗透印性,并得到定影的色调剂图像以进行透明性评价。

上、下定影辊(直径均为 40mm)包含一种含氟树脂或橡胶。定影条件包括:普通纸(“SK 纸”,由 Nippon Seishi K.K.生产),辊隙为 5.5mm,定影速度为 120mm/s; OHP 纸(“CG3300”,由 Minnesota Mining and Manufacturing Co.生产),辊隙为 5.5mm,定影速度为 35mm/s。定影试验是在 100-250 ℃ 的温度下,在控制温度增量为 5 ℃ 的条件下进行的。

定影性是通过用镜头清洁纸(“Daspere(R)”,由 Ozu Paper, Co.,Ltd.生产)在 50g/cm² 的负载下擦拭已定影的色调剂图像(未透印的色调剂图像)两次来进行评价的,定影性是依据定影起始温度

TFI(°C)进行评价的,在所说的温度或高于所说的温度下擦拭后图像的浓度减少值低于10%。

抗透印性是分别通过肉眼观察,依据低限温度(较低透印起始温度)(低温 Tnon-off)和高限温度(较高透印终止温度)(高温 Tnon-off)来评价的,在所说的低限温度或高于低限温度下观察不到透印现象,在所说的高限温度或低于高限温度下观察不到透印现象。

透明性

透光度和浊度是在变化的色调剂重量/单位面积下,对 OHP 纸上形成的定影的色调剂图像进行测量的,透明性通过在色调剂重量/单位面积为 $0.70\text{mg}/\text{cm}^2$ 下由透光度 $T_p[\%]$ 和浊度 $[-]$ 评价的。透光度 $T_p[\%]$ 和浊度 $[-]$ 可通过下述方式进行测量。

使用自动记录光谱仪(“UV2200”, Shimazu Seisakusho K.K. 生产),在各种色调剂的最大吸收波长处(如品红色调剂为 550nm ,青色色调剂为 450nm ,黄色色调剂为 410nm),相对于 T_p 值 = 100% 的 OHP 纸,测量 OHP 图像的透光度 $T_p[\%]$ 。

使用浊度计(“NDH-300A”, Nippon Hasshoku Kogyo K.K. 生产)测量浊度 $[-]$ 。

下面,以合成实施例与实施例为基础对本发明进行更详细的描述。

聚酯树脂的比较合成实施例 1

对苯二酸 46mol. %

上述式(A)的双酚衍生物(醚化的双酚 A) 54mol. %

(R = 亚丙基, $x+y \approx 2$)

将上述混合物与催化量的二丁基锡氧化物和氢醌置于一个四颈烧瓶中，该烧瓶备有温度计、搅拌器、回流冷凝器和氮气入口管。边通入氮气边将烧瓶逐渐加热至 200 ℃，以进行(二羧酸与二醇间的)缩聚反应。在表明酸值约为 2.5 (mgKOH/g)时，逐渐冷却反应产物以得到线型的比较用聚酯树脂 1。

得到的比较用聚酯树脂 1 的酸值为 2.0mgKOH/g，OH 值为 27.0mgKOH，Mw 为 11700(GPC)，Mn 为 5500(GPC)，玻璃化转变温度(Tg)为 69 ℃，Mn(计算值)为 3870(端基分析)。

聚酯树脂的合成实施例 1

将 100 重量份的比较用聚酯树脂 1 置于一个四颈烧瓶中，将其加热至 150 ℃。向加热的树脂中加入 1.7 重量份的 1, 2, 4-苯三酸酐，逐渐加热以制备改性的聚酯树脂 1，该树脂是用偏苯三酸在比较用聚酯树脂 1 的聚合物末端部分进行改性的。

形成的改性聚酯树脂 1 具有下述物理性质：

酸值 = 9.5mgKOH/g

OH 值 = 22.0mgKOH/g

Mw = 12000

Mn = 5700

Tg = 70 ℃

Mn(计算值) = 3560。

聚酯树脂的比较合成实施例 2

以与比较合成实施例 1 相同的方法，制备具有如下所示物理性质的比较用聚酯树脂 2。

酸值 = 9.5mgKOH/g

OH 值 = 19mgKOH/g

Mw = 12200

Mn = 5800

Tg = 70 °C

Mn(计算值) = 3900。

聚酯树脂的比较合成实施例 3

以与合成实施例 1 相同的方法，制备具有如下所示物理性质的比较用聚酯树脂 3，只是用琥珀酸酐(二羧酸酐)代替偏苯三酸酐。

酸值 = 3.7mgKOH/g

OH 值 = 21mgKOH/g

Mw = 11000

Mn = 5300

Tg = 69 °C

Mn(计算值) = 4540。

聚酯树脂的比较合成实施例 4

以与合成实施例 1 相同的方法，制备具有如下所示物理性质的比较用聚酯树脂 4，只是改变对苯二酸、醚化的双酚 A 和偏苯三酸酐的混合比。

酸值 = 2.1mgKOH/g

OH 值 = 26mgKOH/g

Mw = 14800

Mn = 6170

Tg = 77 °C

Mn(计算值) = 3990。

聚酯树脂的比较合成实施例 5

以与合成实施例 1 相同的方法, 制备具有如下所示物理性质的比较用聚酯树脂 5, 只是改变对苯二酸、醚化的双酚 A 和偏苯三酸酐的混合比。

酸值 = 36.0mgKOH/g

OH 值 = 15.5mgKOH/g

Mw = 13000

Mn = 5500

Tg = 71 °C

Mn(计算值) = 2180。

聚酯树脂的合成实施例 2-9

以与比较合成实施例 1 相同的方法, 制备线型聚酯树脂。以与合成实施例 1 相同的方法用偏苯三酸酐(合成实施例 9 中为 1, 2, 4, 5-苯四酐酐)对聚酯树脂进行改性, 制得改性的聚酯树脂 2-9, 它们的物理性质分别见表 1(包括改性聚酯树脂 1)。

表1

改性聚酯树脂的物理性质

改性聚 酯树脂 号	改 性 前						改 性 后									
	酸值 (mgKOH/g)	OH值 (mgKOH/g)	Mw	Mn	Mw/Mn	Tg(℃)	Mn(cal.)	Mr- Mn(cal.)	酸值 (mgKOH/g)	OH值 (mgKOH/g)	Mw	Mn	Mw/Mn	Tg(℃)	Mn(cal.)	Mr-Mn(cal.)
1	2.0	27.0	11700	5500	2.1	69	3870	1630	9.5	22.0	12000	5700	2.1	70	3560	2140
2	3.0	26.0	12000	5400	2.2	70	3870	1530	7.5	23.0	13000	5600	2.3	71	3680	1920
3	3.5	28.0	10500	4500	2.3	68	3560	940	8.5	25.0	1150	4450	2.5	69	3250	1200
4	2.5	29.0	9200	3650	2.5	63	3560	90	10.0	24.0	9500	3750	2.5	64	3300	450
5	2.4	27.5	14500	5800	2.5	89	3750	2050	10.2	21.5	15000	6000	2.5	91	3540	2460
6	3.5	23.7	52000	26000	2.0	75	4130	21870	11.6	20.4	56000	26500	2.1	78	3510	22990
7	2.4	35.0	5500	4000	1.4	65	3000	1000	15.9	28.0	5800	4500	1.3	66	2560	1940
8	1.9	27.2	39650	6500	6.1	74	3860	2640	9.9	20.8	41480	6800	6.1	76	3650	3150
9"	2.1	26.9	11800	5700	2.1	70	3870	1830	9.8	20.4	12100	5800	2.1	72	3720	2080

*1: 聚酯树脂NO. 9是用1, 2, 4, 5-苯四酸酐改性的。

聚酯树脂的比较合成实施例 6

对苯二酸	44mol. %
上述式(A)的双酚衍生物 (醚化的双酚 A) (R = 亚丙基, $x+y$ = 约 2)	54mol. %
偏苯三酸	2mol. %

以与比较合成实施例 1 相同的方法制备线型的比较用聚酯树脂 6, 只是上述的组分被置于一个四颈烧瓶中并进行缩聚反应。

表2示出了比较用聚酯树脂6的物理性质(包括比较聚酯树脂1-5的性质)。

表2

比较用改性树脂的物理性质

比较用聚 酯树脂号	改 性 前							改 性 后							
	酸值 (mgKOH/g)	OH值 (mgKOH/g)	Mw	Mn	Mw/Mn	Tg (°C)	Mn (cal.)	酸值 (mgKOH/g)	OH值 (mgKOH/g)	Mw	Mn	Mw/Mn	Tg (°C)	Mn (cal.)	Mw/Mn (cal.)
1	2.0	27.0	11700	5500	2.1	69	3870	-	-	-	-	-	-	-	-
2	9.5	19.0	12200	5800	2.1	70	3900	-	-	-	-	-	-	-	-
3	2.0	27.0	11700	5500	2.1	69	3870	3.7	21.0	11000	5300	2.1	69	4540	760
4	1.9	27.2	14500	6000	2.4	77	3860	2.1	26	14800	6170	2.4	77	3990	2180
5	25.0	20.5	12000	5400	2.2	70	2470	36.0	15.5	13000	5500	2.4	71	2180	3320
6	2.0	27.0	20500	5000	4.1	69	1130	-	-	-	-	-	-	-	-

实施例 1

在一个反应容器中，向 750 重量份的去离子水中，加入 500 重量份的 $0.1\text{M-Na}_3\text{PO}_4$ 的水溶液，将该体系加热至 $65\text{ }^\circ\text{C}$ ，并通过 TK 型均混器(从 Tokushu Kika Kogyo K.K. 得到)以 12000rpm 的速度搅拌。向该体系中再逐渐加入 85 重量份的 1.5M-CaCl_2 的水溶液以形成包含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的含水介质。

苯乙烯	165 重量份
丙烯酸正丁酯	34 重量份
着色剂 (C.I. 颜料蓝 15:3)	13 重量份
极性树脂 (改性聚酯树脂 1)	15 重量份
负电荷控制剂 (二叔丁基水杨酸铝化合物)	3 重量份
隔离剂 (表 4 所示的酯蜡 1)	40 重量份
交联剂 (二乙烯基苯)	0.4 重量份

将上述组分在另一个容器中在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热，通过 TK 型均混器以 12000rpm 的速度搅拌使其均匀溶解和分散。向混合物中加入 12 重量份的 2,2'-偶氮双(2, 4-二甲基戊腈)(聚合引发剂)以制备可聚合单体组合物。

将该可聚合单体组合物加入置于反应容器中的上面制得的含水介质中，在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下，在氮气氛下，通过 TK 型均混器以 10000rpm

的速度搅拌 5 分钟, 形成分散于含水介质中的可聚合单体组合物颗粒。然后, 通过桨式搅拌器继续搅拌该体系, 在 65 °C 下加热 6 小时, 再在 85 °C 下加热 10 小时进行反应。聚合反应完成后, 将体系冷却, 向其中加入盐酸以溶解磷酸钙。随后, 通过过滤收集聚合物, 用水洗涤, 干燥, 得到青色色调剂粒子。

从透射电子显微镜(TEM)的片断观察结果, 显示出如图 2 所示的青色调剂粒子的结构, 其中隔离剂 B 被外壳树脂 A 涂覆。

青色色调剂粒子每 100 重量份的粘合剂树脂(苯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物)包含约 7.5 重量份的极性树脂(改性聚酯树脂 1)和约 20 重量份的隔离剂(酯蜡 1)。

向 100 重量份的青色调剂粒子中, 加入 1.5 重量份的疏水氧化钛微细粉末(S_{BET} (BET 比表面积) = $100\text{m}^2/\text{g}$), 以得到可带负电(摩擦带电)的青色调剂 1, 下面的表 3 中将给出其重均粒径(D_4) = $6.4\ \mu\text{m}$ 及其它的物理性质。

上面制备的青色调剂 1 加至商购的改型的全色数字式复印机(“CLC500”, Canon K.K.)中, 以包括图 9 的一个用于非磁性单组分显影的显影装置, 代替用于各个色彩的显影装置, 使该种青色调剂 1 连续形成图像。

参看图 9, 显影套筒 94 包含一个铝圆筒(直径 = 20mm)和色调剂应用辊 92, 该应用辊包含一个弹性辊(直径 = 16mm), 它包括一个芯金属和置于其上的软聚氨酯泡沫层。色调剂调节元件 93 包含一个弹性刮板, 它包括一个磷青铜基板, 粘附于其上的聚氨酯橡胶层, 以及与显影套筒 94 相接触的尼龙树脂层。

通过下述过程进行显影操作: 以箭头所示的方向(逆时针方向)以圆周速度为 $103\text{mm}/\text{sec}$ 旋转显影套筒 94, 以顺时针方向以圆周

速度为 55mm/sec 旋转色调剂涂层辊 92, 以箭头所示的方向(顺时针方向)以圆周速度为 60mm/sec 旋转作为潜像负载元件 95 的 OPC 感光鼓, 同时通过偏压(电压)电源 96 向显影套筒 94 供给显影偏压, 包括-300V 的 C 偏压、1800V 的 AC 偏压(VPP) 和 2000Hz 的频率, 从而评价各种特性。

结果示于表 5-1 至 5-5。

进而, 如下对弹性刮板 93 与显影套筒 94 间色调剂粒子聚集形成引起的色调剂应用不规则性进行评价。

在终止了 OPC 感光鼓 95 旋转而不再通过静电图像显影消耗显影套筒 94 上的色调剂粒子后, 旋转显影套筒 94 和色调剂应用辊 92, 以通过眼睛观察显影套筒 94 上色调剂层的表面状态随时间的变化。

即使在显影套筒 94 旋转 10000 次后, 青色色调剂 1 在显影套筒 94 上也不会引起色调剂应用中的不规则性(不平整的色调剂层)。

实施例 2-9

以与实施例 1 相同的方法制备青色色调剂 2-9 并对其评价, 只是极性树脂(改性聚酯树脂 1)分别改为改性聚酯树脂 2-9。

每一青色色调剂 2-9 的物理性质示于表 3, 评价结果示于表 5-1 至 5-5。

比较例 1 - 6

以与实施例 1 相同的方法制备比较用青色色调剂 1-6 并对其评价, 只是极性树脂分别改为比较用聚酯树脂 1-6。

每一比较用青色色调剂 1-6 的物理性质示于表 3, 评价结果示于表 5-1 至 5-5。

实施例 10-15

以与实施例 1 相同的方法制备青色色调剂 10-15 并对其进行评价，只是隔离剂(酯蜡 1)分别改为表 4 中所示的那些。

每一青色色调剂 10-15 的物理性质示于表 3，评价结果示于表 5-1 至 5-5。

表 3

色调剂	D4 (μm)	偏离系数 (%)	聚集性 (%)	甲苯不溶量 (%)	SF-1	电 荷		
						摩 NT/NH (23°C, 60%RH)	擦 HT/HH (23°C, 80%RH)	(mC/kg) LT/LH (15°C, 10%RH)
青色调剂号1	6.5	27	5.0	15.6	113	-40	-30	-55
2	6.5	27	5.5	16.3	112	-37	-26	-52
3	6.7	28	5.7	16.2	115	-39	-27	-54
4	6.6	26	6.1	15.4	117	-42	-31	-57
5	6.8	27	5.5	16.7	112	-43	-33	-58
6	6.4	28	5.8	16.3	113	-44	-34	-58
7	6.3	29	7.1	15.9	121	-45	-33	-62
8	6.9	26	7.8	16.3	120	-42	-31	-58
9	6.5	27	8.1	16.6	121	-41	-30	-58
10	6.4	28	7.2	16.9	114	-40	-30	-55
11	6.5	29	6.8	15.7	113	-41	-29	-56
12	6.6	26	5.9	17.1	111	-40	-28	-56
13	6.7	28	13.1	16.8	126	-38	-27	-54
14	6.9	29	23.7	16.2	127	-37	-26	-53
15	6.9	29	27.4	16.1	128	-38	-27	-54
比较用青色色 调剂号1	8.1	45	31.1	17.1	138	-20	-8	-31
2	7.8	59	41.8	16.1	133	-41	-30	-60
3	6.0	58	45.7	16.5	140	-30	-29	-46
4	8.4	44	33.1	16.2	131	-19	-7	-30
5	8.6	48	38.5	16.8	138	-55	-40	-79
6	8.9	47	36.7	16.8	136	-18	-6	-29

表4

隔离剂	组成	Mw	Mn	熔点(℃)	粘度(cps)	值
酯NO. 1 (实施例1)	隔离剂NO. 5*	650	540	73	3.8	8.6
酯NO. 2 (实施例10)	隔离剂NO. 11*	850	710	80	3.8	8.8
酯NO. 3 (实施例11)	隔离剂NO. 12*	690	580	75	3.6	8.8
酯NO. 4 (实施例12)	隔离剂NO. 1*	850	710	71	3.7	9.1
石蜡 (实施例13)	PF-155(由Nippon Seiro K. K. 生产)	800	500	70	5.6	8.3
聚乙烯蜡 (实施例14)	PE130(由 Hoechst AG 生产)	6000	1200	125	50	8.4
聚丙烯蜡 (实施例15)	Viscol 550P(由Sanyo kasei Kogyo k. k. 生产)	14000	4600	139	560	8.4

*: 这些隔离剂 (NO. 5, 11, 12, 1) 用作主要组分。

表5-1

实施例或 比较实施例	色 调 剂	T _{Fi} (°C)	低 温 T _{non-off} (°C)	高 温 T _{non-off} (°C)	在 OHP 膜 上 定 影 图 象	
					透光度 (%)	油度
实施例	青色色调剂号	150	150	230	70	22
		150	150	230	70	23
		150	150	230	68	22
		150	150	230	68	23
		165	165	240	67	24
		150	155	235	66	23
		150	150	230	65	23
		150	150	230	67	23
		150	150	230	68	21
		150	150	230	67	24
		150	150	230	65	22
		150	150	230	68	25
		150	150	230	51	40
		150	155	240	43	48
		150	160	245	40	53
比较实施例	比较用青色色调剂号	150	150	210	68	21
		150	150	200	66	24
		150	150	200	65	22
		150	150	210	67	24
		150	150	210	64	23
		150	150	210	68	21

表5-2: 在NT/NH (23℃/60%RH) 环境下

实施例或 比较实施例	色 调 剂	在预定转数后在显影套筒上出现色调剂不规则现象				
		1000rev	3000rev	6000rev	8000rev	10000rev
实施例	青色色调剂号					
	1	否	否	否	否	否
	2	否	否	否	否	否
	3	否	否	否	否	否
	4	否	否	否	否	是
	5	否	否	否	否	否
	6	否	否	否	否	否
	7	否	否	否	否	否
	8	否	否	否	否	否
	9	否	否	否	否	否
	10	否	否	否	否	否
	11	否	否	否	否	否
	12	否	否	否	否	否
	13	否	否	否	否	否
	14	否	否	否	否	否
15	否	否	否	否	是	
比较实施例	比较用青色色调剂号					
	1	是	-	-	-	-
	2	否	是	-	-	-
	3	否	是	-	-	-
	4	是	-	-	-	-
	5	否	是	-	-	-

表5-3: 在NT/NH (23°C/60%RH) 环境下

实施例或 比较实施例	色 调 剂	开 始 阶 段					20000					后		
		开		始		阶	段		实	中	灰		雾	
		图	中	中	中		度	度						度
		象	象	象	象	度	度	度	度	度	度	度	度	度
实施例	青色色调剂号													
1	1	1.55	A	A	A	-25	1.55	A	A	A	A	A	A	-24
2	2	1.54	A	A	A	-23	1.54	A	A	A	A	A	A	-22
3	3	1.53	A	A	A	-24	1.53	A	A	A	A	A	A	-23
4	4	1.53	A	A	A	-26	1.52	A	A	A	A	B	B	-24
5	5	1.54	A	A	A	-27	1.53	A	A	A	A	B	B	-25
6	6	1.51	A	A	A	-27	1.50	A	A	A	A	B	B	-25
7	7	1.53	A	A	A	-26	1.52	A	A	A	A	B	B	-23
8	8	1.52	A	A	A	-25	1.51	A	A	A	A	B	B	-22
9	9	1.54	A	A	A	-24	1.53	A	A	A	A	B	B	-22
10	10	1.52	A	A	A	-25	1.51	A	A	A	A	B	B	-22
11	11	1.52	A	A	A	-24	1.51	A	A	A	A	B	B	-21
12	12	1.52	A	A	A	-23	1.51	A	A	A	A	B	B	-20
13	13	1.50	A	A	A	-23	1.50	A	A	A	A	B	B	-20
14	14	1.50	A	A	A	-23	1.50	A	A	A	A	B	B	-20
15	15	1.49	A	A	A	-22	1.49	A	A	A	A	B	B	-20
比较实施例	比较用青色色调剂号													
1	1	1.43	C	C	C	-15	1.45	D	D	D	D	D	D	-11
2	2	1.40	B	B	B	-18	1.30	C	C	C	C	C	C	-25
3	3	1.38	B	B	B	-19	1.42	C	C	C	C	C	C	-12
4	4	1.33	C	C	C	-14	1.38	D	D	D	D	D	D	-10
5	5	1.38	B	B	B	-18	1.21	C	C	C	C	C	C	-26
6	6	1.31	C	C	C	-14	1.37	D	D	D	D	D	D	-10

表5-4在HT/HH(30℃, 80%RH)环境下

实施例或 比较实施例	色 调 剂	开 始 阶 段				20000				页 后	
		图像浓度	中间色调 图像	实心图像	灰雾度 (%)	TC套筒 (mC/kg)	图像浓度	中间色调 图像	实心图像		灰雾度 (%)
实施例	青色色调剂号	1	1.55	A	A	-15	1.56	A	A	A	-14
		2	1.54	A	A	-14	1.55	A	A	A	-13
		3	1.53	A	A	-14	1.54	A	A	A	-13
		4	1.53	A	A	-16	1.54	A	A	B	-14
		5	1.54	A	A	-17	1.55	A	A	B	-15
		6	1.51	A	A	-17	1.52	A	A	B	-15
		7	1.53	A	A	-16	1.54	A	A	B	-13
		8	1.52	A	A	-15	1.53	A	A	B	-13
		9	1.54	A	A	-14	1.55	A	A	B	-12
		10	1.52	A	A	-15	1.53	A	A	B	-13
		11	1.52	A	A	-14	1.53	A	A	B	-11
		12	1.52	A	A	-13	1.53	A	A	B	-11
		13	1.50	A	A	-13	1.51	A	A	B	-11
		14	1.50	A	A	-13	1.51	A	A	B	-11
		15	1.49	A	A	-13	1.50	A	A	B	-11
比较实施例	比较用青色色调剂号	1	1.03	D	D	-8	1.08	D	D	D	-4
		2	1.18	C	C	-11	1.23	D	D	C	-9
		3	1.17	C	C	-10	1.22	D	D	C	-9
		4	1.10	D	D	-7	1.17	D	D	D	-3
		5	1.20	C	C	-11	1.24	D	D	C	-9
		6	1.01	D	D	-6	1.10	D	D	D	-2

表5-5: 在LT/LH (15°C/10%RH) 环境下

实施例或 比较实施例	色 调 剂	开 始 阶 段				20000					
		图像浓度	中间色调 图像	实心图像	灰雾度 (%)	TC套筒 (mC/kg)	图像浓度	中间色调 图像	实心图像	灰雾度 (%)	TC套筒 (mC/kg)
实施例	青色色调剂号 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15	1.55	A	A	A	-33	1.55	A	A	A	-34
		1.54	A	A	A	-31	1.54	A	A	A	-32
		1.53	A	A	A	-31	1.53	A	A	A	-32
		1.53	A	A	A	-33	1.52	A	A	B	-35
		1.54	A	A	A	-34	1.53	A	A	B	-36
		1.51	A	A	A	-34	1.51	A	A	B	-36
		1.53	A	A	A	-33	1.52	A	A	B	-35
		1.52	A	A	A	-32	1.51	A	A	B	-35
		1.54	A	A	A	-32	1.53	A	A	B	-35
		1.52	A	A	A	-31	1.51	A	A	B	-34
		1.52	A	A	A	-31	1.51	A	A	B	-34
		1.52	A	A	A	-31	1.51	A	A	B	-34
		1.50	A	A	A	-30	1.50	A	A	B	-33
		1.50	A	A	A	-30	1.49	A	A	B	-33
		1.49	A	A	A	-30	1.49	A	A	B	-33
比较实施例	比较用青色色调剂号 1 2 3 4 5 6	1.20	C	C	C	-25	1.23	C	C	D	-18
		0.87	D	D	D	-50	0.51	D	D	D	-80
		1.18	C	C	C	-26	1.24	C	C	D	-17
		1.21	C	C	C	-26	1.25	C	C	D	-18
		0.93	D	D	D	-51	0.43	D	D	D	-87
		1.18	C	C	C	-27	1.21	C	C	D	-18

实施例 16-18

以与实施例 1 相同的方法制备黄色色调剂、品红色调和黑色色调剂，只是分别使用 C.I. 颜料黄 17、C.I. 颜料红 202 和接枝 (grafted) 碳黑代替着色剂 (C.I. 颜料蓝 15:3)。每一色调剂的物理性质示于表 6。

将 7 重量份的上述每一种色调剂和青色色调剂 1 与 93 重量份的硅氧烷树脂涂覆的磁性铁氧化物载体掺混在一起以制备双组分型显影剂。

将双组分型色调剂加至商购的 (改型的) 全色复印机 (“CLC500”, Canon K.K.) 中, 在通常的温度/通常的湿度 (NT/NH) 环境 (23 °C / 60% RH) 下, 适当供入各色色调剂进行全色模型的评价试验。

结果, 得到与原稿全色图像基本相同的良好全色定影的图像。

评价结果示于表 7 和表 8。

比较例 7-9

以与实施例 16-18 相同的方法制备比较用黄色色调剂、比较用品红色调和比较用黑色色调剂并进行评价, 只是极性树脂 (改性聚酯树脂 1) 改为比较用聚酯树脂 1, 比较用青色色调剂 1 用于制备用青色的双组分型显影剂。

评价结果示于表 7 和表 8。

与本发明的各种彩色色调剂相比, 比较用彩色色调剂得到的定影图像在原像的可再现性方面较差。

表 6

色调剂	D4 (μm)	偏离系数 (%)	聚集性 (%)	甲苯不溶量 (%)	SF-1	摩擦电 荷		
						NT/NI (23°C, 60%RH)	HT/HH (30°C, 80%RH)	LT/LH (15°C, 10%RH)
黄色色调剂	6.5	27	4.9	15.7	110	-37	-27	-50
品红色色调剂	6.5	26	5.1	15.5	112	-40	-31	-54
黑色色调剂	6.5	22	5.0	15.0	109	-35	-26	-51
比较用黄色色调剂	8.1	33	31.0	17.1	138	-20	-8	-31
比较用品红色色调剂	8.2	46	32.0	16.8	133	-21	-7	-30
比较用黑色色调剂	8.3	44	33.3	17.5	137	-20	-8	-31

表 7 (全色模型: NT/NH (23°C/60%RH))

色调剂	T _{Fi} (°C)	低温 T _{non-off} (°C)	高温 T _{non-off} (°C)
青色色调剂1号	150	150	230
黄色色调剂	150	150	230
品红色色调剂	150	150	230
黑色色调剂	150	150	230
比较用青色色调剂1号	150	150	210
比较用黄色色调剂	150	150	210
比较用品红色色调剂	150	150	210
比较用黑色色调剂	150	150	210

表8: (全色模型; NT/NH (23°C/60%RH))

色调剂	初 始 阶 段				5000 页 以 后			
	图象浓度	中间色调图象	实 象	灰雾度 (%)	图象浓度	中间色调图象	实心图象	灰雾度 (%)
青色色调剂1号	1.55	A	A	A	1.55	A	A	A
黄色色调剂	1.55	A	A	A	1.55	A	A	A
品红色色调剂	1.54	A	A	A	1.54	A	A	A
黑色色调剂	1.54	A	A	A	1.54	A	A	A
比较用青色色调剂1号	1.43	C	C	C	1.45	D	D	D
比较用黄色色调剂	1.40	C	C	C	1.40	D	D	D
比较用品红色色调剂	1.41	C	C	C	1.40	D	D	D
比较用黑色色调剂	1.40	C	C	C	1.39	D	D	D

说明书附图

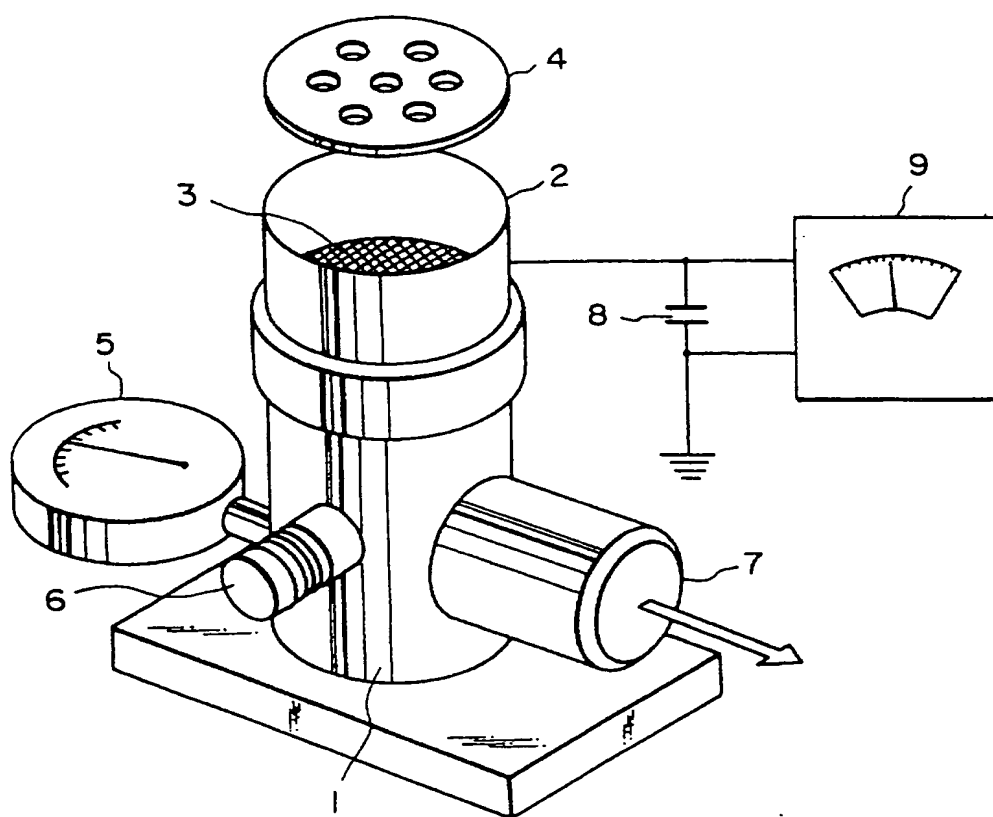


图 1

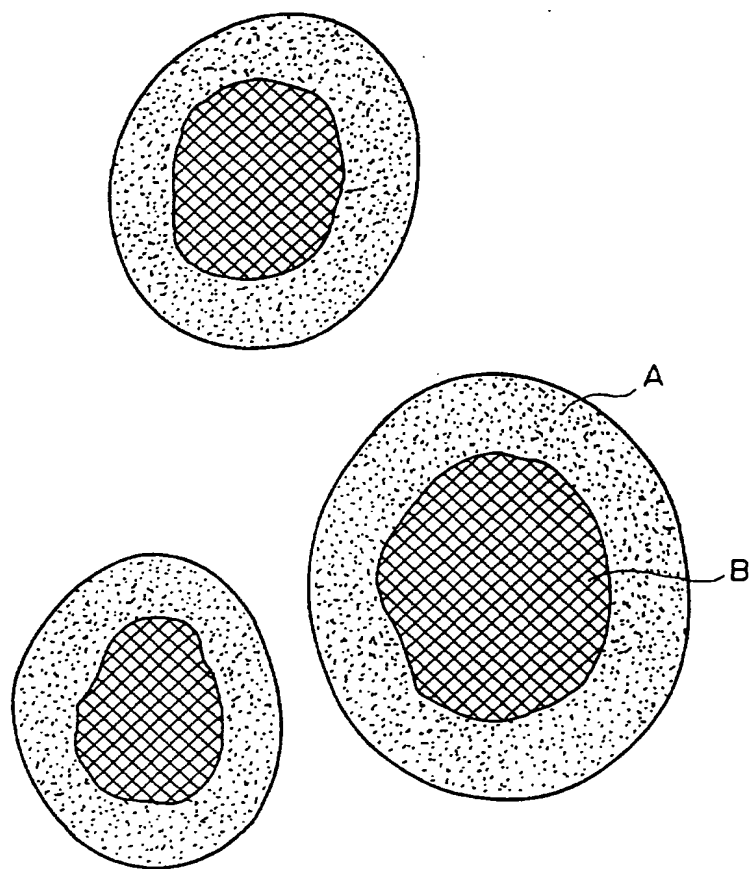


图 2

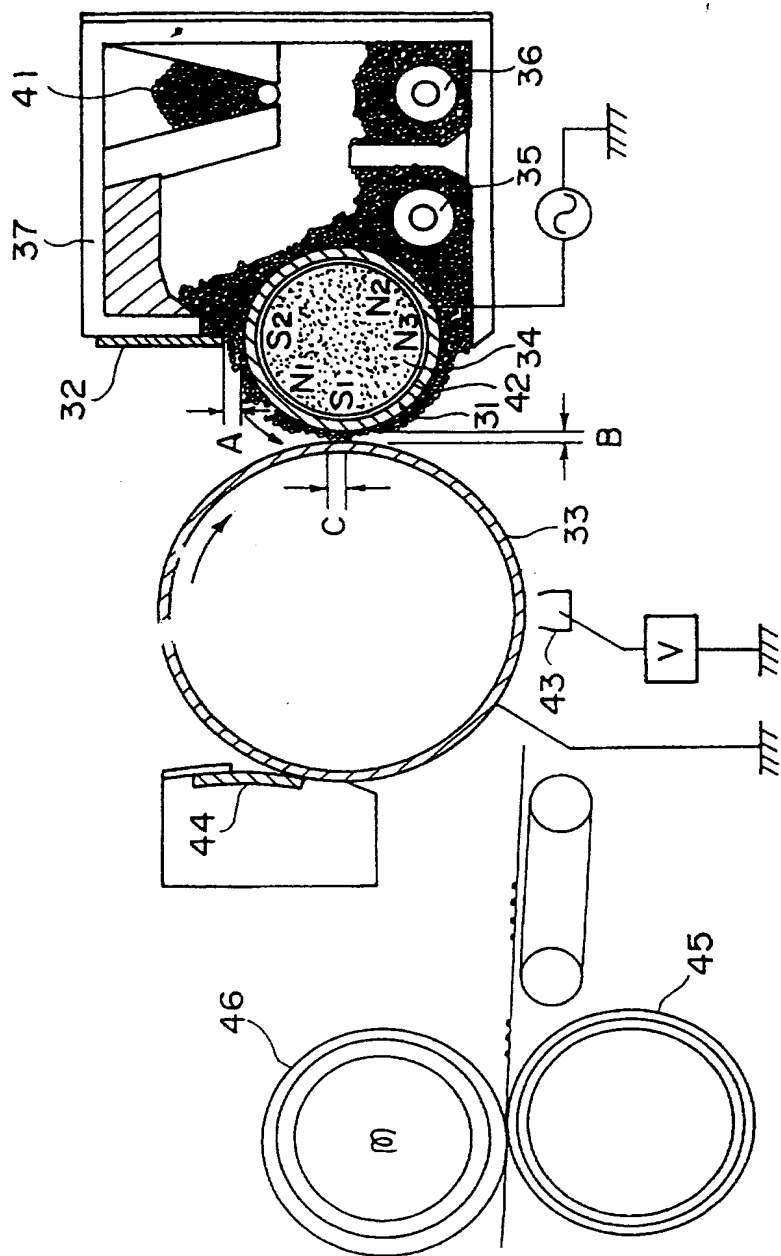


图 3

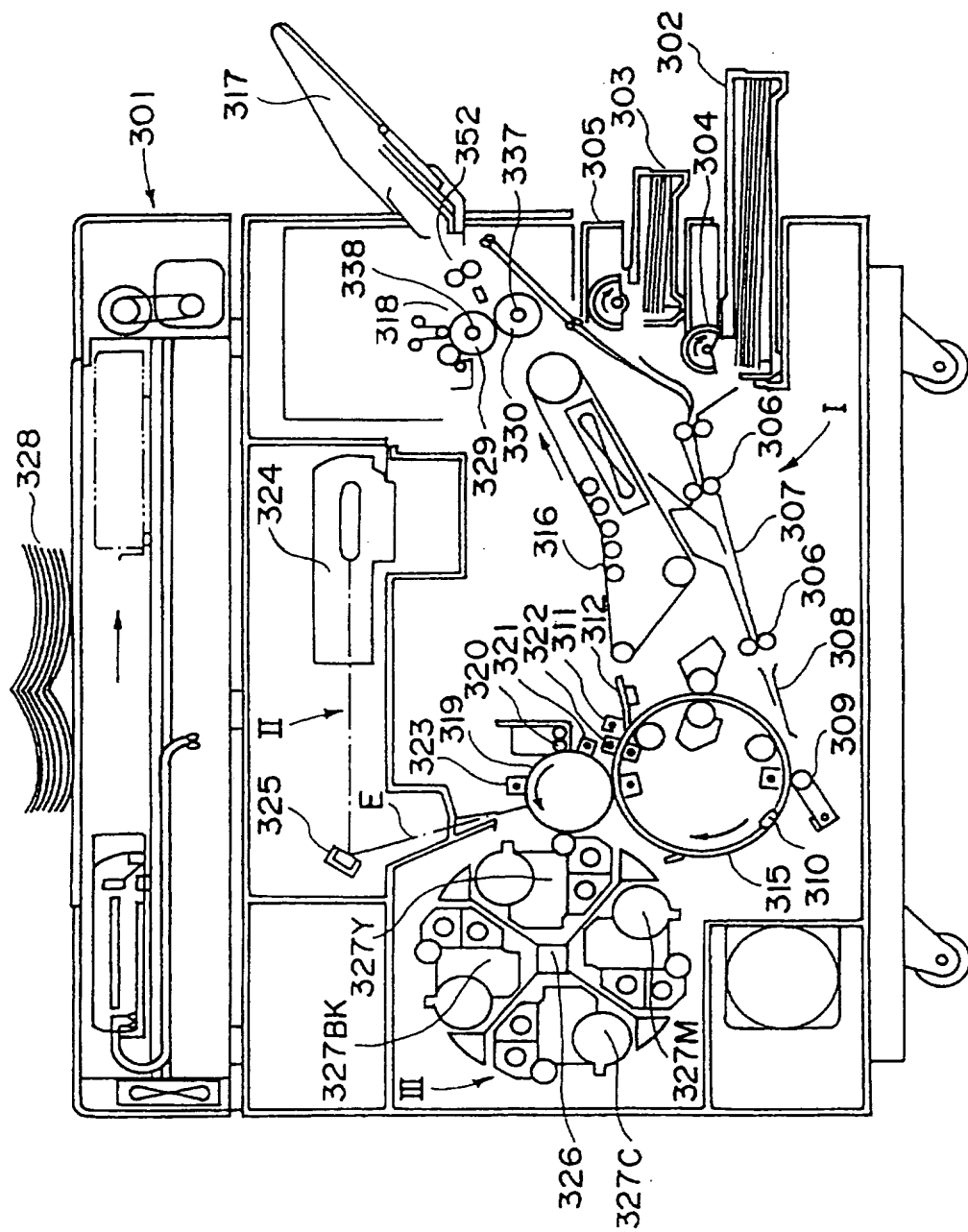


图 4

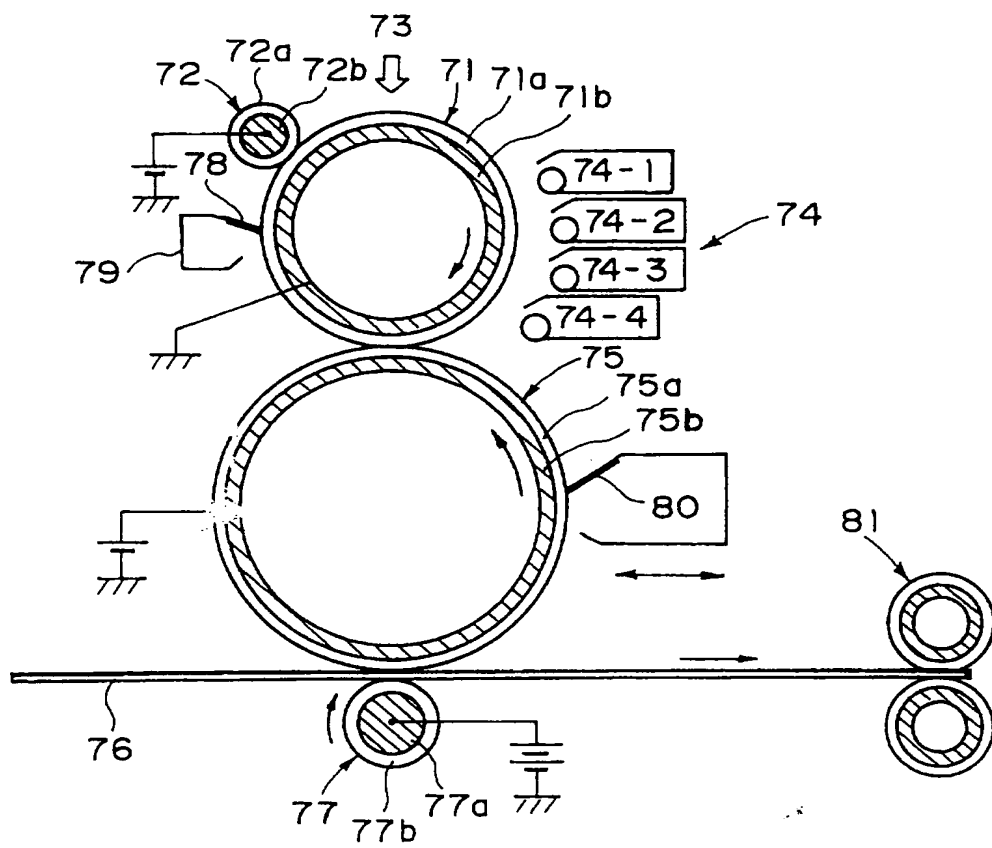


图 5

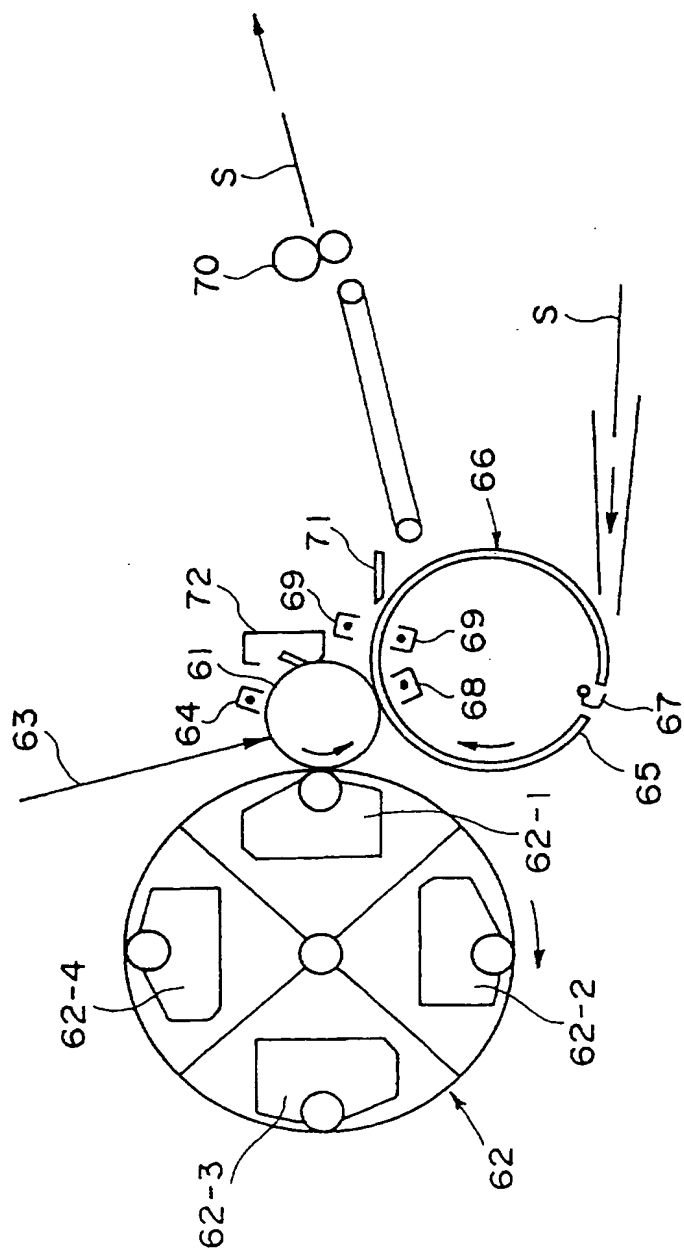


图 6

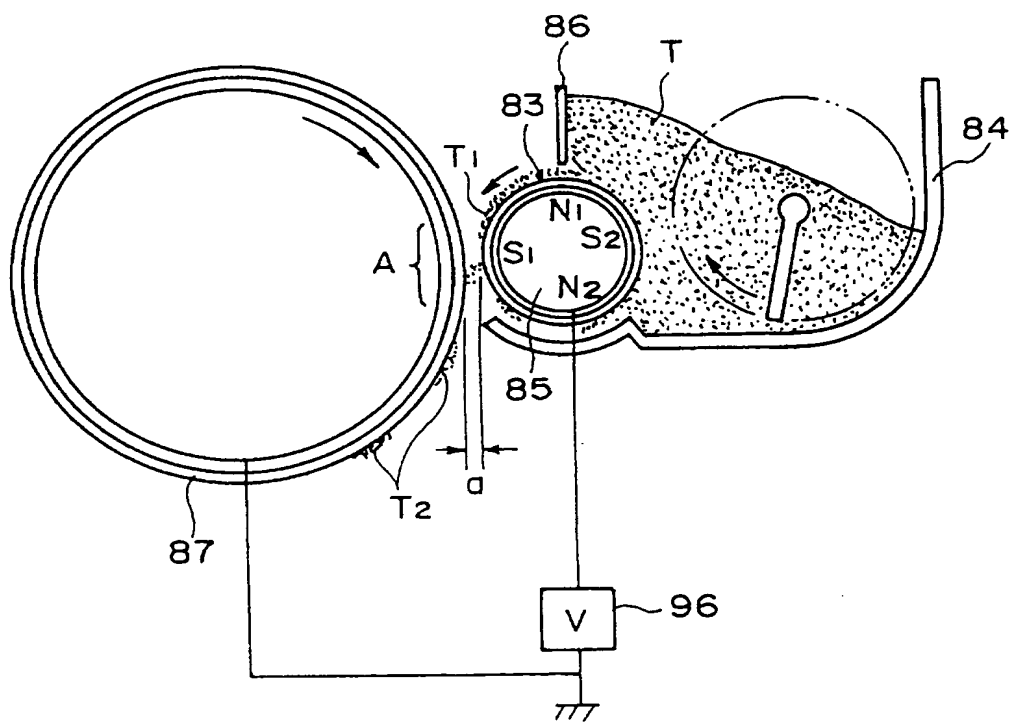


图 7

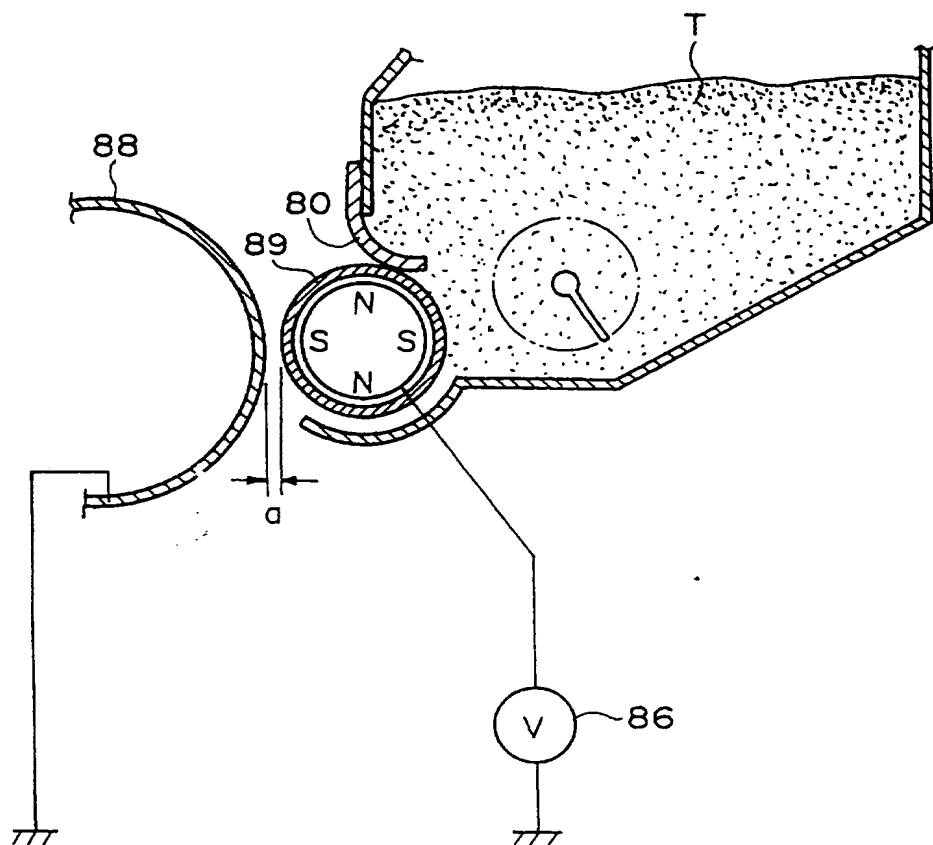


图 8

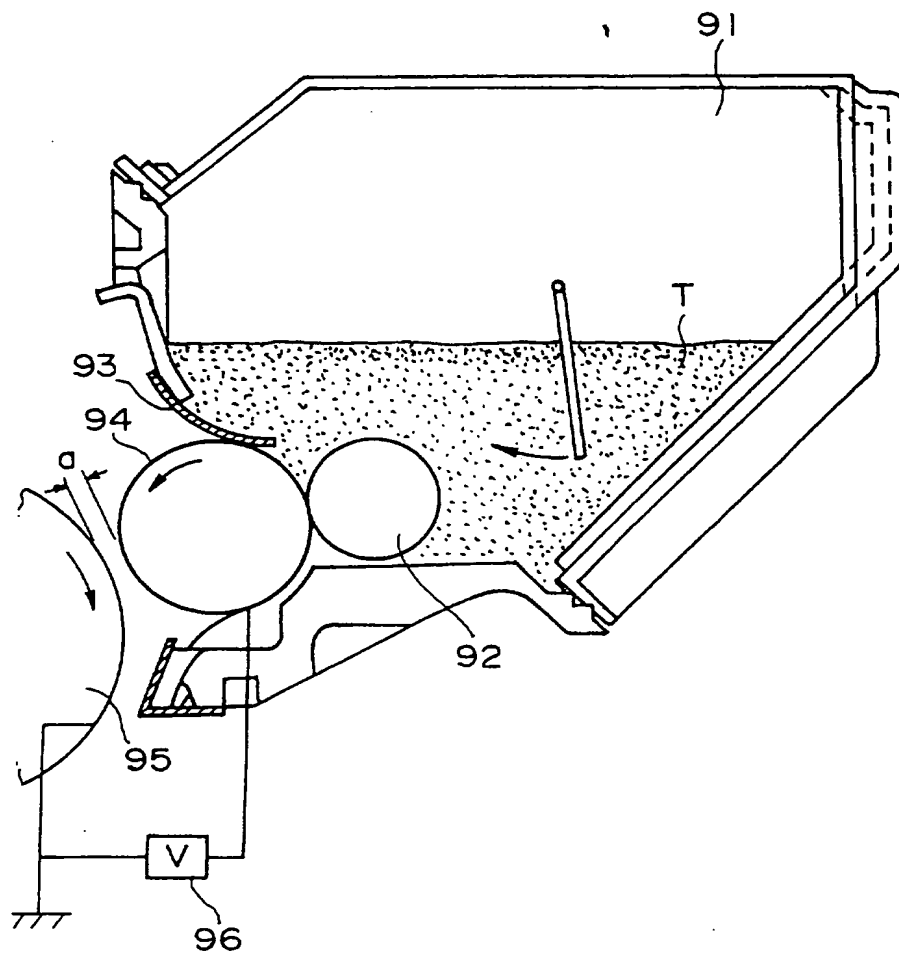


图 9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.